



Couches minces d'alliages à mémoire de forme Ni₂MnGa

Florent Bernard

► To cite this version:

Florent Bernard. Couches minces d'alliages à mémoire de forme Ni₂MnGa. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2015. Français. NNT : 2015BESA2004 . tel-01293923

HAL Id: tel-01293923

<https://theses.hal.science/tel-01293923>

Submitted on 25 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Couches minces d'alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa

■ FLORENT BERNARD

SPIM

Thèse de Doctorat



école doctorale **sciences pour l'ingénieur et microtechniques**
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

N°

X	X	X	X
---	---	---	---

THÈSE présentée par

FLORENT BERNARD

pour obtenir le

Grade de Docteur de
l'Université de Franche-Comté

Spécialité : **Sciences pour l'Ingénieur**

Couches minces d'alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa

Soutenue publiquement le 8 janvier 2015 devant le Jury composé de :

LIONEL BUCHAILLOT	Président	Directeur de recherche IEMN, Lille
DANIEL BOURGAULT	Rapporteur	Directeur de recherche CRETA, Grenoble
ÉTIENNE PATOOR	Rapporteur	Professeur, LEM3, Metz
PATRICK DELOBELLE	Directeur de thèse	Ingénieur de recherche Institut FEMTO-ST, Besançon
LAURENT HIRSINGER	Co-encadrant de thèse	Chargé de recherche Institut FEMTO-ST, Besançon
CHRISTOPHE ROUSSELOT	Co-encadrant de thèse	Maître de conférence Institut FEMTO-ST, Montbéliard

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon co-encadrant de thèse, Christophe Rousselot, Maître de Conférence à l'Université de Franche-Comté, pour ses précieux conseils, ses nombreuses idées, son dynamisme et sa bonne humeur. Je le remercie également pour son soutien humain pendant les moments difficiles que j'ai pu traverser au cours de ces années.

Je remercie chaleureusement Patrick Delobelle, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour avoir assuré la direction de cette thèse et son soutien pour la soutenance de ces travaux, malgré les quelques années de retard. Tous mes remerciements vont également à Laurent Hirsinger, Chargé de Recherche à l'Institut FEMTO-ST et co-encadrant de cette thèse, pour les analyses magnétiques et le temps passé à m'accompagner lors de mes premières conférences internationales.

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Institut FEMTO-ST dans le département MN2S. À ce titre, mes remerciements s'adressent à Michel de Labachellerie, directeur officiant lors de mon exercice. Il me faut également remercier la région Franche-Comté pour son soutien financier ayant permis la viabilité de l'ensemble de ces travaux.

Un grand merci à Daniel Bourgault, Directeur de recherche à l'Institut Néel / CRETA, pour avoir bien voulu participer à ce jury et pour m'avoir accueilli avec enthousiasme lors de la réalisation des mesures d'aimantation.

Je tiens à remercier Étienne Patoor, Professeur de l'Université de Metz, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury en tant que rapporteur malgré les impératifs de temps.

J'exprime toute ma reconnaissance à Lionel Buchaillot, Directeur de recherche à l'IEMN, pour avoir manifesté de l'intérêt à ce travail en consentant à présider le jury de thèse.

Je tiens à remercier Michel Soulard, de l'École de Chimie de Mulhouse, pour son accueil et le temps passé ensemble sur les analyses DRX ; le Professeur Guy Terwagne, de l'Université de Namur, pour les analyses RBS et Jean-Yves Rauch de l'Institut FEMTO-ST pour la fourniture des poutres encastrées-libres. Pour l'aide apportée lors des analyses MET, j'exprime toute ma gratitude à Pierre Burdet et au Professeur Pierre Stadelmann, de l'EPFL à Lausanne. J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Alain Billard et à ses collaborateurs du laboratoire LERMPS pour les analyses EDS et toute l'aide qu'ils ont pu m'apporter.

Cette thèse doit beaucoup au Président de la société Frecln\sys, Sylvain Ballandras que je remercie chaleureusement pour avoir impulsé la soutenance de mon doctorat.

Ces travaux de thèse n'auraient pu être finalisés sans l'aide d'Émilie Courjon, Responsable de production de la société Frecln\sys, que je tiens particulièrement à remercier pour le temps passé à la relecture et pour m'avoir donné la motivation nécessaire à la rédaction de ce manuscrit.

J'adresse un clin d'œil au Docteur Jérémie Sauget et au Docteur David Pilloud pour avoir supporté mon accent du sud au cours de toutes ces années.

Enfin, un énorme merci à mes amis Vincent, François, Cédric, Alix et Ludovic pour leur soutien de tous les instants et pour les moments passés hors du laboratoire. Je me dois également de faire une dédicace à Rémy « tu vois, je suis docteur !!! ».

Merci infiniment à mes parents et à ma compagne, auxquels je dédie cet ouvrage, pour leur constante sollicitude sans laquelle cette belle aventure n'aurait peut-être jamais abouti.

Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu oublier, j'espère que ces dernières me pardonneront.

Table des matières

INTRODUCTION	1
I. ETAT DE L'ART	
Introduction	6
I.1. Généralités sur les alliages à mémoire de forme	7
I.1.1. Définition d'un alliage à mémoire de forme	7
I.1.2. La transformation martensitique	7
I.1.3. Les températures de transformation	9
I.1.4. L'effet mémoire de forme	12
I.2. Les alliages à mémoire de forme ferromagnétique Ni_2MnGa	12
I.2.1. Les alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa à l'état massif	12
I.2.2. Les alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa en couches minces	14
I.2.3. Influence de la variation de la stœchiométrie dans les films minces de NiMnGa	19
I.3. Les couches minces d'alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa	22
I.3.1. Influence de la nature du substrat	22
I.3.2. Influence de l'épaisseur du film sur les propriétés	24
I.3.3. Corrélation entre la composition et la structure cristalline	26
I.3.4. Les traitements thermiques	27
I.3.5. Influence de la puissance et de la pression sur les propriétés du film	30
I.3.6. Exemple de microsystème à base d'AMF	31
Conclusion	34
II. TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES	
Introduction	36
II.1. La pulvérisation cathodique magnétron	37
II.1.1. Principe	37
II.1.2. Paramètres spécifiquement liés au plasma	39
II.1.2.1. Le degré d'ionisation et la densité	40
II.1.2.2. La température électronique	40
II.1.2.3. La fréquence plasma	41
II.1.2.4. Notion de potentiels	42
II.1.2.5. Types de plasma	43
II.1.2.6. Décharges radiofréquence	43
II.1.3. Effet magnétron	45
II.1.4. Interaction ion/atome – surface	46
II.1.4.1. La pulvérisation : interaction ion-surface	46
II.1.4.2. Le rendement de pulvérisation	47
II.1.4.3. Le dépôt : interaction atome – surface	49
II.1.5. Dispositif expérimental	50

II.2. Etude des propriétés chimiques et physiques	54
II.2.1. Profilomètre tactile	54
II.2.2. Spectroscopie de fluorescence X	54
II.2.3. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	56
II.2.4. Spectroscopie d'énergie dispersive de photons X (EDS)	57
II.2.5. La diffraction des rayons X (DRX)	57
II.2.6. Microscopie électronique en transmission (MET)	59
II.3. Essais mécaniques	62
II.3.1. Nanoindentation	62
II.3.2. Les contraintes dans le film	65
II.3.3. Déflexion sous champ magnétique	68
II.3.4. Mesure d'aimantation	69
II.4. Propriétés fonctionnelles des films	71
II.4.1. Analyse calorimétrique différentielle	71
II.4.2. Analyse par thermogravimétrie sous champs magnétique	72
Conclusion	73
 III. ELABORATION DES FILMS MINCES DE Ni₂MnGa	
Introduction	75
III.1. Cibles	76
III.1.1. Nature et composition de la cible	76
III.1.2. Paramètres géométriques	77
III.2. Substrats	79
III.2.1. Nature des substrats employés	79
III.2.2. Les différentes formes des substrats employés	79
III.3. Conditions expérimentales	81
III.3.1. Paramètres globaux	81
III.3.2. Puissance de pulvérisation	81
III.3.3. Pression d'argon	82
III.4. Traitements thermiques	84
III.4.1. Température de dépôt	85
III.4.2. Recuits d'homogénéisations	85
III.5. Préparation des films minces	86
III.5.1. Gravure des films supportés	86
III.5.2. Libération des films	89
Conclusion	91

IV. CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE Ni₂MnGa	
Introduction	93
IV.1. Analyse de la composition chimique	94
IV.1.1. Influence de la pression et de la puissance	94
IV.1.2. Influence de la tension de polarisation du substrat	99
IV.1.3. Influence des traitements thermiques	101
IV.1.4. Relation entre la composition chimique et les températures de transformations	105
IV.2. La morphologie des couches minces	107
IV.2.1. La rugosité	107
IV.2.2. La microstructure	109
IV.3. Caractérisation structurale des films	113
IV.4. Caractérisation mécanique des films	122
IV.4.1. Nanoindentation	122
IV.4.2. Détermination des contraintes résiduelles	127
IV.4.3. Gradient de contrainte	130
IV.5. Caractérisation magnétique	133
Conclusion	139
V. LES TEMPERATURES DE TRANSFORMATION REMARQUABLES DES FILMS DE Ni₂MnGa	
Introduction	141
V.1. DRX en température	142
V.2. Les analyses thermiques : DSC et TGA	146
V.3. Résistivité en température par correction de Van Der Pauw	148
V.4. Essais magnétique	149
Conclusion	153
CONCLUSION	154
Bibliographie	159
Annexes	168
Liste des publications et congrès	172

Introduction

Avec les progrès incessants de la microélectronique, de la première utilisation du silicium pour créer les transistors présents dans tous nos systèmes informatiques, à la réalisation collective de systèmes complexes sur tranches de 450 *mm* de diamètre, des idées nouvelles ont vu le jour pour détourner les technologies dédiées aux semi-conducteurs vers d'autres types d'objets et de systèmes. Ainsi, les microsystèmes électromécaniques ou Micro-Electro-Mechanical Systems en anglais (MEMS) ont vu le jour grâce aux techniques de gravure, de volume et de surface, du silicium et aux méthodes de dépôt de couches métalliques structurées selon différentes approches, toutes ces opérations ayant massivement recours à la définition de masques *in situ* par lithographie sur tranches. Ces méthodes ainsi associées ont été exploitées pour créer des objets combinant une commande électrique, au moins un élément de détection et un élément d'actionnement leur permettant de réagir de façon automatique et à terme autonome à un stimulus spécifique. De nombreux modes d'actionnement ont ainsi été imaginés puis mis en œuvre pour rendre ces microsystèmes efficaces, peu gourmands en énergie et surtout compatibles avec de petites dimensions (souvent submillimétriques) visées par le développement des microtechniques modernes. La problématique de l'actionnement à ces dimensions relève surtout du besoin de larges déformations, nettement supérieures aux déformations élastiques des matériaux cristallins et de grands déplacements (plusieurs fois la dimension critique des parties articulées de l'objet) pour engendrer un effet palpable et utile pour les applications visées (interrupteurs, pompes, moteurs linéaires, etc.). Pour leur adéquation à cette définition et leur simplicité de mise en œuvre (un seul film de quelques micromètres d'épaisseur, structuré selon le corps qu'il est censé « motoriser »), les alliages à mémoire de forme (AMF) se sont positionnés comme une solution d'actionnement aux dimensions micrométriques. Utilisés abondamment dans l'industrie moderne pour de nombreuses applications (vestimentaire, automobile, médicale, etc.), ces alliages très particuliers sont toutefois plus délicats à élaborer lorsque directement synthétisés sur leurs supports-hôtes. Cette thèse s'inscrit ainsi dans cette problématique, avec comme objet l'étude d'un alliage à mémoire de forme présentant, en plus de ses propriétés mécaniques remarquables, des capacités de polarisation ferromagnétiques qui en multiplient les modalités d'actionnement et de commande. L'objectif est la mise au point d'une technique d'élaboration d'un tel matériau pour le développement de microsystèmes électromécaniques à forts débattements mécaniques.

Il est à présent reconnu que la mise au point d'outils de conception et de dimensionnement des mécanismes est directement liée à la nature des matériaux employés. Dans cette optique, l'étude des alliages à effet mémoire de forme cités précédemment a suscité un grand intérêt. La réorientation de plaquettes de martensite (phase métastable de matériaux métalliques) sous l'effet de contraintes thermiques ou mécaniques permet à ces alliages de se déformer de manière réversible ou irréversible. De très récents travaux de recherche ont mis en évidence ce phénomène dans des matériaux ferromagnétiques dont la déformation peut être commandée par l'action d'un champ magnétique. Ces alliages ferromagnétiques à mémoire de forme, tels que Ni_2MnGa , sont typiquement des alliages ternaires d'Heusler (X_2YZ), sur lesquels on a mesuré des déformations de l'ordre de 10 % pour des temps de réponse inférieur à 10 ms [1]. Ils constituent donc l'objet d'étude privilégié de nos travaux.

Découvert il y a quelques années seulement, ce « nouvel » alliage a la particularité de se déformer avec une amplitude 30 fois plus importante que les matériaux à déformation de magnétostriction géante bien connus comme le Terfenol D. D'autre part, l'application d'une contrainte mécanique constante de quelques *MPa* permet de rendre réversible cette orientation et donc la déformation observée en fonction du champ magnétique appliqué. Des cycles d'hystérésis en forme de papillon (comme pour les matériaux magnétostrictifs) sont alors observables. Les inconvénients majeurs de ce type d'alliages sont, d'une part leur grande sensibilité aux contraintes mécaniques (10 *MPa* suffisent à rendre inefficace le champ magnétique sur la réorientation) et d'autre part, les fortes valeurs de champ magnétique qu'il est nécessaire d'atteindre (environ 800 *kA/m*) pour en permettre le pilotage [1]. Pour ces deux raisons, ces alliages semblent plutôt destinés aux applications « microsystèmes » (notamment, comme micro-actionneur ou micro-capteur) pour lesquelles les conditions de faibles niveaux de contrainte et de forts champs magnétiques sont souvent réalisées par la morphologie même des objets qu'ils équipent. Des techniques usuelles de micro-fabrication ont été mises en œuvre pour ces matériaux, mais les limitations d'échelle induites par l'utilisation de matériaux de forte ductilité ont mis en évidence la nécessité d'élaborer ces alliages sous forme de couches minces. Différentes techniques de croissance ont alors été étudiées afin d'en modifier la composition chimique pour obtenir une température de fonctionnement proche de la température ambiante.

La présente étude s'inscrit donc précisément dans cette approche, dont l'objectif est de déposer et d'étudier le comportement thermo-magnéto-mécanique des couches minces de Ni_2MnGa élaborées par pulvérisation cathodique magnétron, technique reconnue pour obtenir des films aux propriétés remarquables, équivalentes voire supérieures à celle du matériau à l'état massif. Ce sujet a été développé au sein de l'Institut FEMTO-ST sur le site de Montbéliard.

La première partie de ce mémoire consistera à faire une revue de l'état de l'art des alliages à mémoire de forme magnétiques. Des généralités sur la transition de phase martensitique ainsi que sur les propriétés structurales de ces matériaux seront abordées. Nous verrons l'intérêt de l'utilisation des alliages de Ni_2MnGa sous forme de couches minces, ainsi que l'influence de la stœchiométrie sur les températures caractéristiques que sont la température de transition martensitique et la température de Curie. Pour clore ce premier chapitre, nous introduirons les avancées en termes d'élaboration de couches minces de Ni_2MnGa qui nous permettront de quantifier nos objectifs en termes de propriétés physiques de nos futurs alliages.

La seconde partie fera l'objet d'une discussion sur les techniques d'élaboration et de caractérisation mises en œuvre pendant cette thèse. Nous introduirons alors les processus physiques et mécaniques mis en jeu lors de la pulvérisation cathodique, et dans un second temps, nous présenterons le dispositif expérimental d'élaboration de nos couches. Les techniques de caractérisation seront scindées en 3 sous-chapitres décrivant respectivement l'étude des propriétés physiques et chimiques comprenant les analyses de spectroscopie et de diffraction des rayons X, l'étude mécanique des films et pour finir les techniques employées pour déterminer les propriétés fonctionnelles des couches.

Le troisième chapitre présentera les paramètres d'élaboration tels que la nature de la cible, du substrat ou les traitements thermiques. Les études systématiques menées pour optimiser les paramètres de dépôt tels que la pression, la puissance RF, la température, etc. seront décrites ainsi que la démarche d'optimisation justifiée selon les moyens accessibles de pilotage des expériences.

Les résultats des différentes analyses sont reportés dans les deux chapitres suivants. On discutera alors de l'influence des paramètres d'élaboration sur les caractéristiques des couches. Nous montrerons les possibilités offertes par nos films en termes de propriétés

d'actionnement et leur compatibilité avec les objectifs fixés dans le chapitre établissant l'état de l'art des AMF magnétiques.

Pour clore ce mémoire, nous mettrons en évidence les propriétés AMF magnétiques des couches en reportant les analyses sur la caractérisation des températures remarquables. Nous concluons sur les capacités de nos films à fonctionner effectivement au sein de microsystemes et proposerons des voies de développement des techniques élaborées au sein de ces travaux pour la réalisation de MEMS pilotés par AMF ferromagnétiques.

Chapitre I

État de l'art



Photographie de macles de martensite

Introduction

À l'heure actuelle, les alliages à mémoire de forme (AMF) font partie des matériaux utilisés dans la vie courante au même titre que les matériaux semi-conducteurs, piézoélectriques ou thermoélectriques. L'emploi de ces alliages aux propriétés particulières a contribué à l'essor de la miniaturisation des dispositifs d'actionnement pilotés électriquement ou thermiquement. Le couplage des effets mécaniques et physiques associés permettent le remplacement de systèmes complexes par des structures utilisant les propriétés propres à ce type de matériau. Dans le secteur de l'aéronautique par exemple, les alliages à mémoire de forme Ni-Ti sont utilisés pour assembler les tôles des enveloppes extérieures de la carlingue de certains avions. On peut les retrouver sous forme de rivets ou d'écrous pour fixer les panneaux de façon permanente. Ils permettent ainsi une diminution de poids en évitant l'emploi d'adjuvant comme les colles sans en présenter les défauts. Le gain est donc mécanique mais également humain car les temps d'assemblage sont réduits. À l'échelle macroscopique, les AMF ont suscité un grand intérêt d'un point de vue industriel grâce aux nombreuses applications qu'ils rendent possible [2]. À présent, toujours dans une optique de miniaturisation, les études sur la réalisation d'alliages aux propriétés particulières sous forme de couches minces ouvrent un grand éventail de directions de recherche.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par présenter les alliages à mémoire de forme de façon générale afin de définir les propriétés particulières de ces matériaux. La seconde partie de ce chapitre abordera plus particulièrement un alliage magnétique, le Ni_2MnGa . Cet alliage d'Heusler [3] présente des propriétés mécaniques, thermiques et magnétiques spécifiques. Un état des lieux des avancées sur cet alliage, sous forme massive ainsi que sous forme de couches minces, sera présenté. Ce dernier type de mise en œuvre étant le plus prometteur en termes d'intégration et de miniaturisation, nous étudierons, en dernière partie de chapitre, les méthodes d'élaboration correspondantes et plus particulièrement les paramètres intervenant lors de la réalisation de telles couches par pulvérisation cathodique. Nous concluons ce chapitre introductif en positionnant les objectifs de la thèse par rapport aux connaissances acquises sur le sujet et aux réalisations pratiques de couches pour des applications microtechniques.

1.1 Généralités sur les alliages à mémoire de forme

Après avoir défini le terme d'alliage à mémoire de forme et la transformation martensitique qui en est caractéristique, une brève description des températures de transformation et de l'effet mémoire de forme sera proposée.

I.1.1 Définition d'un alliage à mémoire de forme

Les alliages à mémoire de forme présentent la propriété singulière de pouvoir mémoriser une forme déterminée préalablement. Un tel matériau pourra, après avoir subi une déformation à « froid » apparemment plastique de quelques pour cents, récupérer intégralement une forme de référence à haute température par simple chauffage au-dessus d'une température seuil.

Ce phénomène a été découvert par hasard en 1938 par des chercheurs américains qui travaillaient sur des alliages or-cadmium [4]. Cet effet mémoire de forme est longtemps resté une curiosité de laboratoire ; ce n'est qu'en 1963 que les recherches reprennent et que des applications industrielles et médicales apparaissent. Il existe actuellement trois types d'alliage à mémoire de forme industriels : les alliages à base de Ni-Ti, les alliages à base de Cu-Zn-Al et les alliages à base de Cu-Al-Ni.

L'effet mémoire de forme repose sur l'existence d'une transformation de phase renversable de type martensitique thermoélastique entre un état structural à une température dite haute appelée austénite et un état structural à une température dite basse appelée martensite. En 2006, E. Patoor reporte un état sur les avancées des différents modèles explicitant le comportement des alliages à mémoire de forme [5, 6].

I.1.2 La transformation martensitique

Historiquement, le terme de transformation martensitique décrit la transformation de l'austénite des aciers (alliage fer-carbone) en martensite lors d'une trempe. Par extension, ce terme a été généralisé pour un grand nombre d'alliages dont les transformations de phase possèdent certaines caractéristiques typiques de la transformation des aciers.

Guenin (1986) [7] en donne la définition suivante : une transformation structurale displacive du premier ordre présentant une déformation du réseau cristallographique homogène, principalement constituée par un cisaillement.

Le terme de transformation displacive signifie que les déplacements relatifs des atomes sont faibles (de l'ordre du dixième d'une distance interatomique).

Lors d'une transformation martensitique, la maille élémentaire change donc de forme : la microstructure de la martensite est conditionnée par ce changement de forme et par une différence de volume qui existe entre elle et la phase austénitique. Il s'ensuit des contraintes internes lors de l'apparition de domaines martensitiques au sein de l'austénite. Elles peuvent être relaxées en partie par l'organisation de plusieurs domaines de martensite formant un groupement auto-accommodé afin de minimiser la déformation globale induite. Ces domaines appelés « variantes » correspondent à des cisaillements équivalents du point de vue de la direction cristallographique mais orientés dans différentes directions. En l'absence de contraintes externes, ces variantes sont équiprobables et la distribution des groupements auto-accommodés permet au matériau transformé de conserver sa forme initiale. La formation de la martensite ne peut entraîner alors que des déformations élastiques donc réversibles. À température constante, dans le domaine biphasé, les interfaces martensite-austénite sont immobiles ; une modification de la température dans un sens ou dans l'autre fait déplacer ces interfaces au profit de l'une ou l'autre structure. Les interfaces peuvent aussi se mouvoir sous l'action d'une contrainte. Un objet peut donc être déformé non pas par glissement (mécanisme usuel de la déformation plastique) mais au moyen de la croissance et de la disparition des variantes de martensite.

Les caractéristiques principales de la transformation martensitique sont donc :

- un mouvement collectif d'atomes sur de très petites distances qui conduit à une déformation du réseau cristallin ;
- une faible variation de volume ($< 100 \text{ ppm}$) mais un cisaillement de la structure dans une direction déterminée ;
- une croissance des cristaux de martensite en plaquettes pour minimiser l'énergie à l'interface.

I.1.3 Les températures de transformation

La transformation martensitique est caractérisée par quatre températures (fig. I.1) :

- M_s : température au-dessous de laquelle la martensite apparaît (« martensite start »)
- M_f : température au-dessous de laquelle tout l'échantillon est transformé en martensite (« martensite finish »)
- A_s : température au-dessus de laquelle l'austénite apparaît (« austenite start »)
- A_f : température au-dessus de laquelle tout l'échantillon est transformé en austénite (« austenite finish »)

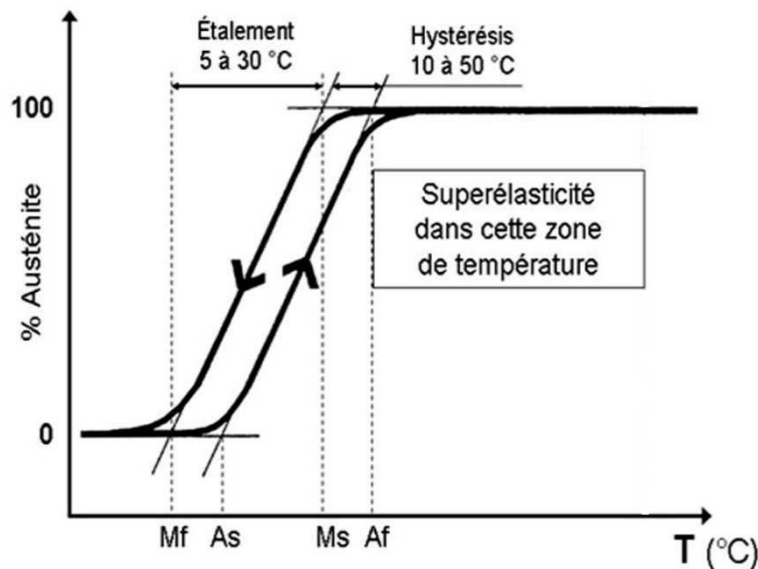


Figure I.1 : Les températures de transformation martensitique [8].

La transformation débute au refroidissement à la température M_s . Cette transformation est complète à la température M_f . Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases (caractéristique d'une transformation du 1^{er} ordre [8]). Si le refroidissement est interrompu, le matériau n'évolue plus dans la plupart des cas. On montre ainsi que la transformation est théoriquement indépendante du temps. Au retour, à température croissante, la transformation inverse débute à la température A_s et se termine à A_f qui est plus élevée que M_s . Si l'on trace la fraction volumique de matériau transformé en fonction de la température, on observe une fonction « hystérésis », due à la présence d'une énergie irréversible correspondant à une dissipation d'énergie mécanique transformée en chaleur.

Ces températures de transformation sont très sensibles à la composition chimique de l'alliage ainsi qu'à son histoire thermomécanique.

I.1.4 L'effet mémoire de forme

L'effet « mémoire de forme simple sens » traduit le recouvrement de forme d'un objet au chauffage après déformation en phase dite basse température.

Un matériau initialement austénitique possède une forme donnée. Refroidi à une température inférieure à M_f , il devient totalement martensitique et sa forme macroscopique reste inchangée. Si on lui applique une contrainte suffisante à l'état martensitique, il prend une autre forme en privilégiant les variantes de martensite dont la déformation associée réalise le changement de forme, au détriment des autres. Il conserve cette forme basse température après cessation de l'application de la contrainte puisque la martensite est stable à cette température. Si l'alliage est réchauffé au-dessus de A_f , on assiste à un retour à l'état austénitique et le matériau reprend sa forme initiale (toutes les variantes redonnent la même austénite) (fig. I.2).

Dans un échantillon poly-cristallin, vient s'ajouter le problème de la compatibilité entre les déformations des différents grains qui limitent le pourcentage de déformation « plastique » au-delà duquel on ne peut plus retrouver la forme initiale ; ce pourcentage est de l'ordre de 8 % pour les alliages de Ni-Ti et supérieur à 10 % pour les alliages Ni-Mn-Ga.

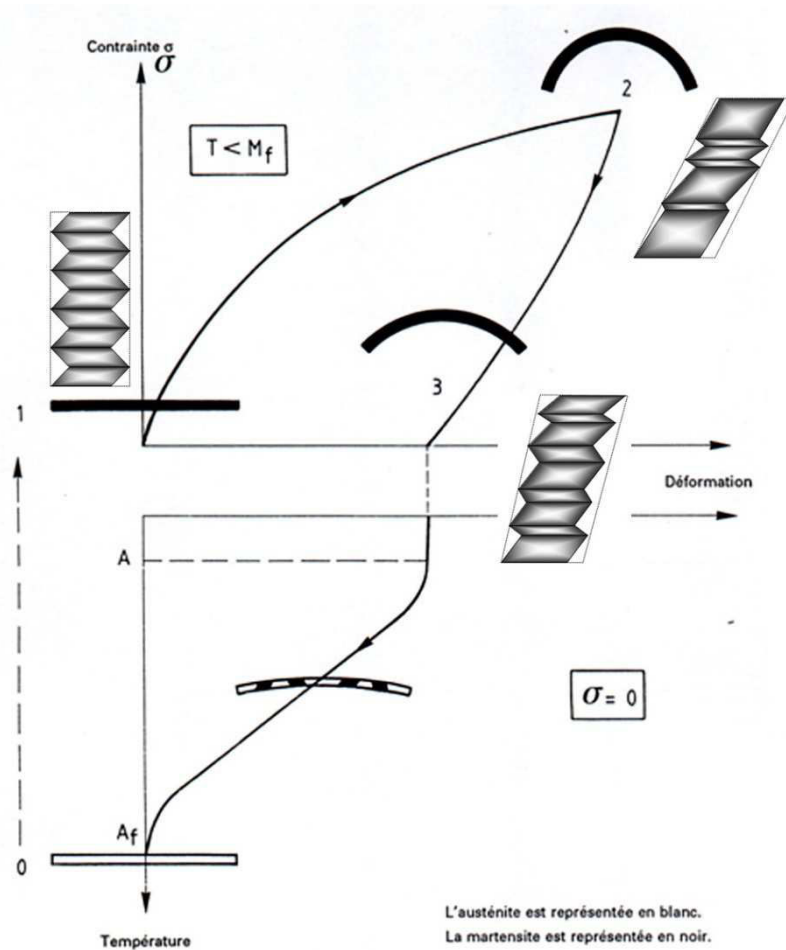


Figure I.2 : Effet mémoire de forme des AMF (Norme AFNOR.- Alliages à mémoire de forme : Vocabulaire et mesures. (Indice de classement : A 51-080.), Avril 1991).

Pour qu'un matériau présente un effet de mémoire de forme efficace, il faut que la transformation soit, d'une part renversible et d'autre part, que les effets d'hystérésis et d'étalement ($M_s - M_f$) ne soient pas trop importants ($< 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

I.2 Les alliages à mémoire de forme ferromagnétiques Ni_2MnGa

Après une brève description de l'effet mémoire de forme conventionnel et les termes qui sont usuellement employés, nous allons aborder les propriétés caractéristiques des alliages de Ni_2MnGa et faire un état des avancées des différents processus mis en jeu dans ces alliages à l'état massif et à l'état de couches minces.

I.2.1 Les alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa à l'état massif

Dans les alliages à mémoire de forme conventionnels paramagnétiques, la transformation martensitique est provoquée par des contraintes d'origine thermique ou mécanique. De manière analogue, cette transformation est observée dans les alliages à mémoire de forme ferromagnétiques, pour lesquels, elle n'est pas seulement initiée par des contraintes thermiques ou mécaniques mais aussi par l'action d'un champ magnétique. Ces alliages ferromagnétiques sont typiquement des alliages d'Heusler (X_2YZ) où X et Y sont des métaux de transitions et Z un élément de la colonne III, IV ou V (fig. I.3) qui cristallisent selon une structure L_{21} (4 réseaux cubiques face centrée imbriqués) [9].

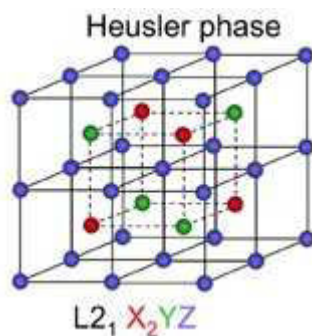


Figure I.3 : Structure d'un alliage d'Heusler X_2YZ , 4 réseaux cubiques face centrée imbriqués.

À l'heure actuelle, le meilleur exemple d'AMF ferromagnétique est le Ni_2MnGa (de température de Curie $T_C \sim 103^\circ\text{C}$) qui peut atteindre des déformations de l'ordre de 10 % [1]. Du point de vue de la cristallographie, le composé stœchiométrique à haute température (austénite) cristallise selon une structure cubique de paramètre de maille $a = 5.825 \text{ \AA}$ [10]

(fig. I.4). En dessous de la température de transformation martensitique ($T_M \sim -71^\circ\text{C}$), la phase à basse température (martensite) cristallise selon une structure quadratique de paramètres de maille $a = 5.92 \text{ \AA}$ et $c = 5.57 \text{ \AA}$ [11] (fig. I.5).

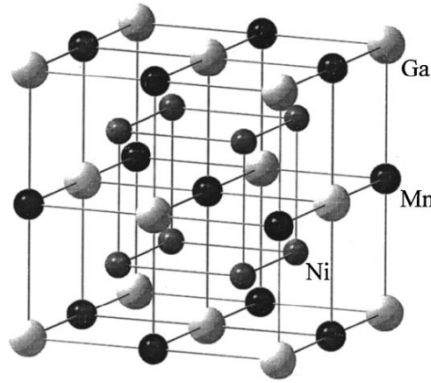


Figure I.4 : Structure cubique Heusler L_{21} , considérée comme un réseau de Mn et Ga de structure NaCl et d'atomes de Ni en position tétraédrique [10].

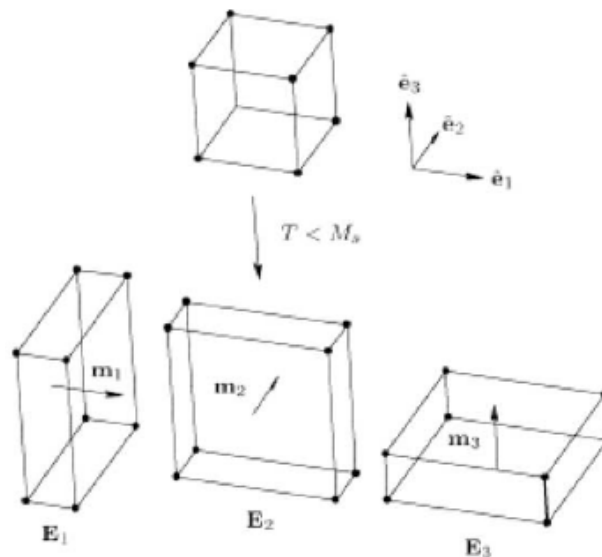


Figure I.5 : Les différentes structures quadratiques à basse température ($T < T_M$) de la phase cubique Heusler [10].

La capacité de déformation induite par champ magnétique du Ni_2MnGa [12] en fait un candidat intéressant pour la réalisation d'actionneurs. Cependant, l'emploi de ce matériau dans des systèmes actuels fonctionnant à température ambiante n'est pas viable à cause de sa température de transformation martensitique très basse (-71°C). Toutefois, il a été remarqué que des films minces de cet alliage permettent de relever cette température de manière remarquable ($> 25^\circ\text{C}$).

I.2.2 Les alliages à mémoire de forme Ni_2MnGa en couches minces

Des études récentes de M. A. Marioni et son équipe [13] mettent en évidence le cycle d'hystérésis de l'AMF à partir de l'évolution de diffractogrammes de rayons X (DRX) et de mesures de magnétisation en fonction de la température. Le composé étudié est $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.285}\text{Ga}_{0.215}$ dont les températures caractéristiques sont pour T_M de 30 °C et pour T_C , 90 °C. Sur les clichés de diffraction des rayons X, on observe au cours du refroidissement, une diminution de symétrie de la phase cubique, caractérisée par le dédoublement des pics (224) et (400) à $T = 30$ °C. Lors du chauffage, le phénomène inverse est obtenu à $T = 35$ °C (fig. I.6). Cette hystérésis s'observe de manière analogue sur les courbes d'aimantation. Ces dernières mettent en évidence une diminution de l'aimantation dans le domaine ferromagnétique, caractéristique d'une évolution de l'anisotropie magnétocristalline et donc de la structure cristallographique en présence (fig. I.7). À ceci, on peut ajouter qu'à environ 90 °C, l'énergie d'agitation thermique étant supérieure à l'énergie d'interaction magnétique du composé, on se retrouve alors avec une aimantation nulle caractéristique d'un système paramagnétique.

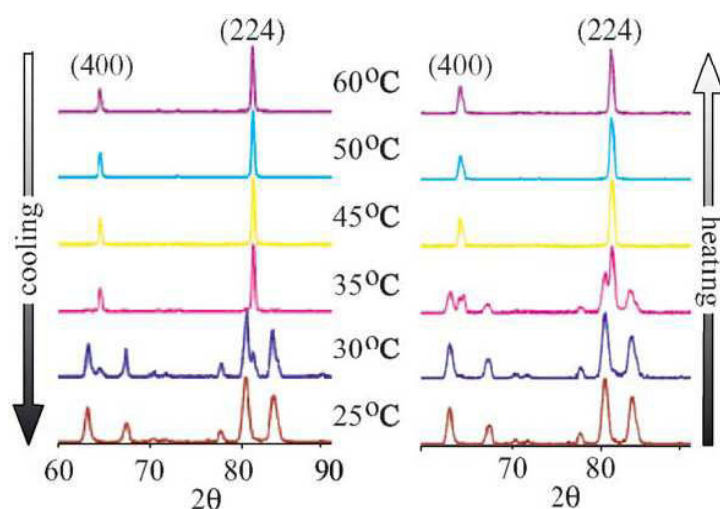


Figure I.6 : Diffractogrammes de RX de poudre de $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.285}\text{Ga}_{0.215}$ à différentes températures. On observe un dédoublement des pics (224) et (400) caractéristique de la transformation martensitique au cours du refroidissement [13].

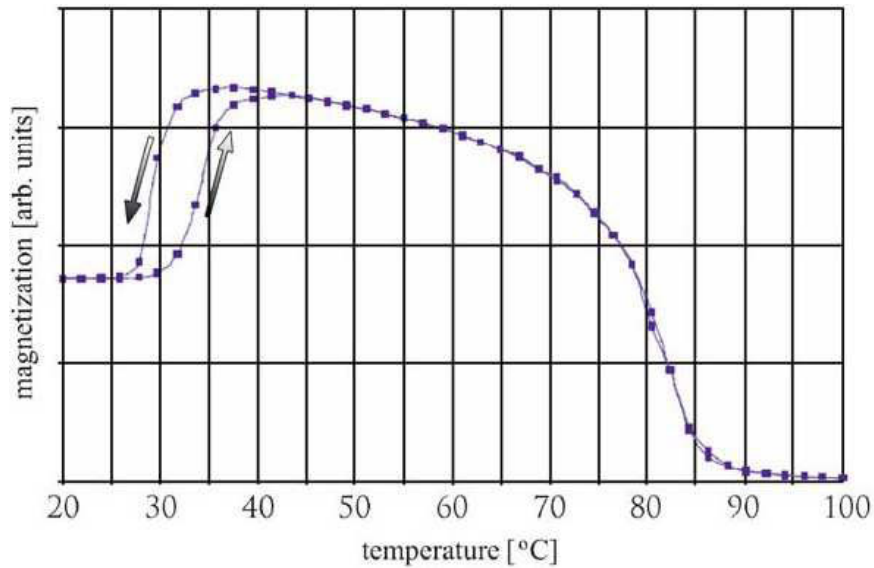


Figure I.7 : Magnétisation en fonction de la température mesurée dans un VSM pour un champ appliqué de 100 Oersted (Oe) [13].

Cette augmentation de l'anisotropie magnétocristalline peut être expliquée à partir du mécanisme de transformation martensitique (fig. I.8). La phase austénite de symétrie cubique possède plusieurs axes de symétrie équivalents et donc plusieurs axes d'aimantation facile (ou direction de magnétisation privilégiée). À la température de transformation, il y a compression de la structure qui induit une perte de symétrie. Les moments magnétiques s'orientent alors suivant le seul axe d'aimantation facile restant qui correspond à l'axe cristallographique de plus petite longueur, ce qui se traduit par une augmentation notable de l'anisotropie magnétocristalline. Celle-ci peut être minimisée en appliquant un champ magnétique perpendiculaire à l'axe d'aimantation facile afin de rétablir le maximum de symétrie dans la structure. Dans le cas de Ni_2MnGa , on observe dans la phase austénite (fig. I.8(a)) une symétrie par rapport au plan (202) que l'on ne retrouve pas dans la phase martensite (fig. I.8(b)). Dans le cas où les atomes se déplacent selon la direction martensitique [13], le réseau obtenu est symétrique par rapport au plan (202), alors considéré comme le plan d'habitat (plan invariant, fig. I.8(c)). Ainsi, les structures de part et d'autre de ce plan sont quadratiques et identiques. Ces mouvements atomiques peuvent être déclenchés par l'action d'un champ magnétique. En effet, l'orientation des moments magnétiques se fait suivant l'axe c (le plus court) en l'absence de champ magnétique. Cependant, lors de l'application d'un champ de direction a , les moments magnétiques tournent pour s'aligner selon le champ (fig. I.8(c)), ce qui induit la création d'une contrainte orientée selon l'axe c (fig. I.8(d)).

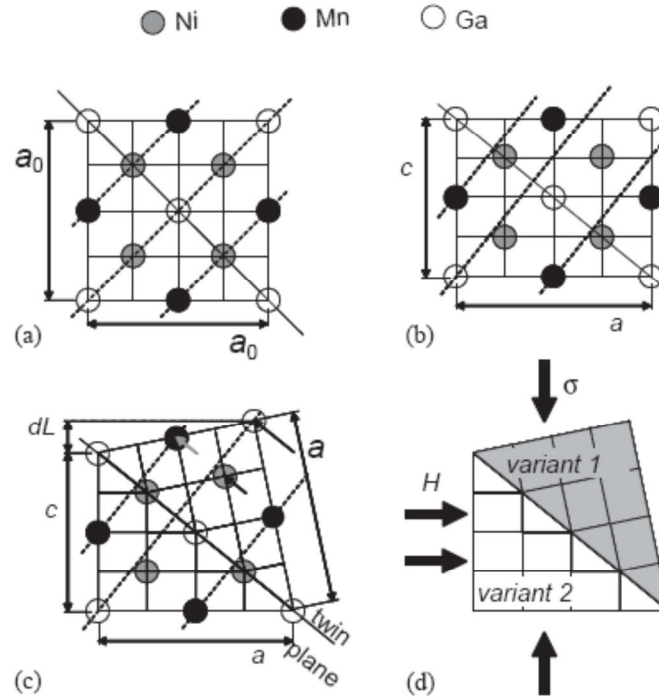


Figure I.8 : Mécanisme de la transformation martensitique dans l'alliage Ni_2MnGa ; (a) phase austénite, (b) phase martensite, (c) réseau symétrique martensitique et (d) application d'un champ magnétique [13].

À partir de ce modèle, on peut schématiser le mécanisme de changement de forme de Ni_2MnGa comme suit. Dans la figure I.9, le schéma de gauche représente la phase martensite de très forte anisotropie magnétocristalline où l'on peut observer des macles de martensite. En soumettant le matériau à un champ magnétique, les mouvements atomiques tendent à minimiser cette anisotropie en augmentant la symétrie de la couche. Ce mécanisme de mouvement atomique permet ainsi d'observer à l'échelle macroscopique un changement de forme du matériau.

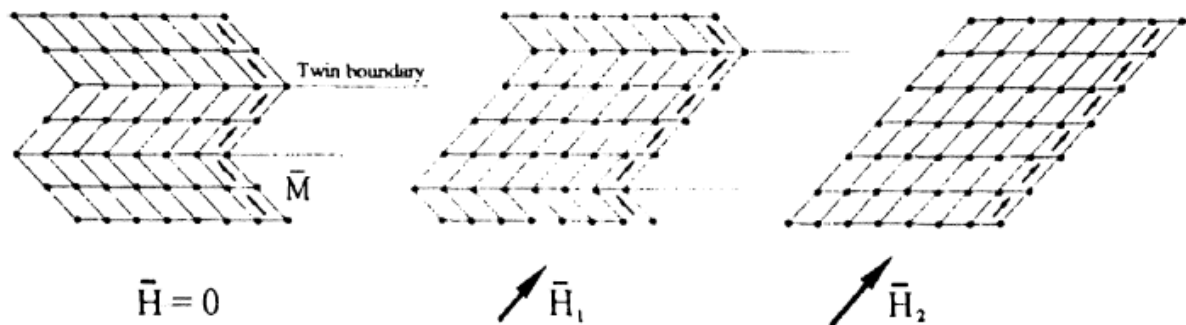


Figure I.9 : Schéma représentant un AMF ferromagnétique soumis à différents champs magnétiques avec $H_2 > H_1$ [10].

Nous venons de voir que le mécanisme de changement de forme des AMF magnétiques combine deux contributions : l'une thermique, qui correspond à un changement de structure cristallographique et l'autre magnétique faisant intervenir les macles de structure martensite. Le couplage de ces deux facteurs permet d'obtenir des déformations importantes ($> 10\%$). On peut aisément le mettre en évidence en effectuant deux types de mesures de déformation : l'une, sans champ magnétique appliqué et l'autre, en présence d'un champ [14]. Sur la figure suivante (fig. I.10), l'amplitude de la déformation est beaucoup plus importante en présence du champ magnétique de 10 kOe ; à la température de transition, l'austénite se transforme en martensite qui se relaxe grâce au champ magnétique (alignement des macles). On obtient alors une déformation 7 fois plus importante qu'en l'absence de champ magnétique.

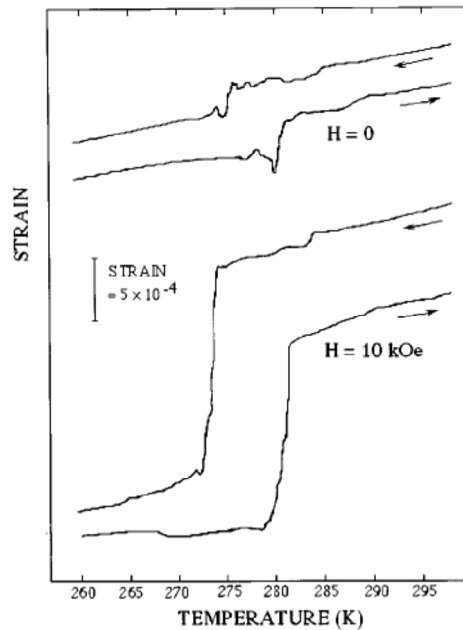


Figure I.10 : Courbe de déformation en fonction de la température, dans un champ magnétique nul et dans un champ magnétique de 10 kOe. Les valeurs de déformation à la température de transformation sont : $\Delta l/l|_{H=0} = 2.10^{-4}$ et $\Delta l/l|_{H=10} = 1,45.10^{-3}$ [14].

Pour confirmer le modèle de fonctionnement des alliages AMF magnétiques proposé ci-dessus, on peut se reporter à des mesures de déformation en fonction de la direction du champ appliqué (fig. I.11). On retrouve alors une direction privilégiée où la déformation est importante ($> 15.10^{-4}$) à cause du mouvement des plans invariants, et des directions non privilégiées qui provoquent des déformations dont l'origine se trouve dans les effets de magnétostriction ($< 5.10^{-4}$).

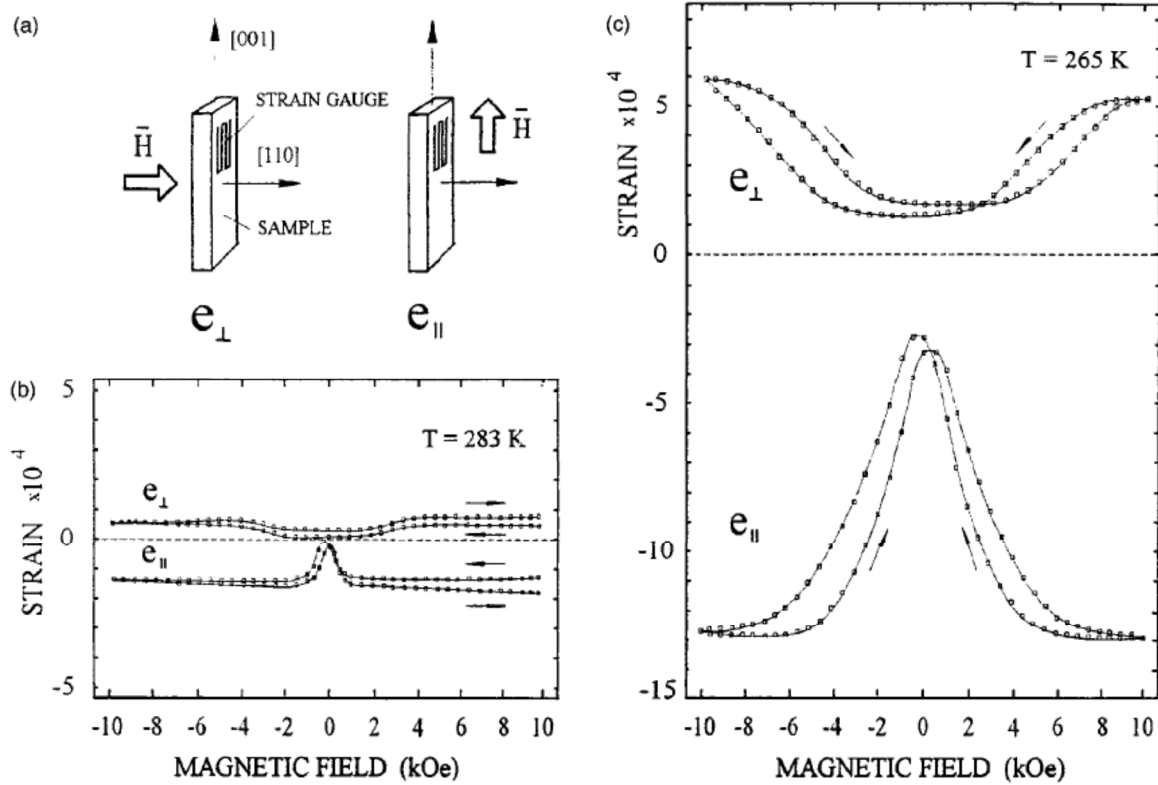


Figure I.11 : (a) Orientation relative du monocristal, du champ magnétique et de l'appareil de mesure de déformation.
 (b) Courbes de déformation en fonction des champs appliqués à $T = 283 \text{ K}$, le monocristal est dans la phase austénite. La déformation résultante est uniquement due à la magnétostriction du matériau. $\Delta l/l_{[110]-[001]} = 2.10^{-4}$.
 (c) Courbes de déformation en fonction des champs appliqués à $T = 265 \text{ K}$, le monocristal est dans la phase martensite. La déformation correspondant au champ $e_{//}$ est due à un mouvement des plans de martensite, cette direction de champs magnétiques provoque une grande déformation. $\Delta l/l_{[110]-[001]} = 1,9.10^{-3}$ [14].

On observe aisément cette différence sur la figure I.11. De plus, en comparant les valeurs de $\Delta l/l_{[110]-[001]}$ pour $T > T_M$ et $T < T_M$, on retrouve encore des divergences de valeurs de déformations. Dans ce cas, c'est directement la nature cristallographique de la phase martensite qui en est la cause.

Lors de la fabrication de ces alliages par pulvérisation cathodique, on a pu observer une déviation de la stœchiométrie entre la cible et le film déposé, la tendance générale étant un enrichissement en Ni et un appauvrissement en Mn et Ga. Il a été reconnu que cette légère déviation de la composition permet de faire augmenter la température de transformation martensitique T_M de manière significative [15]. Nous allons aborder cette particularité dans le paragraphe suivant.

I.2.3 Influence de la variation de la stœchiométrie dans les films minces de NiMnGa

Les alliages d'Heusler de type Ni_2MnGa sont des alliages dont les propriétés d'AMF magnétique sont particulièrement intenses dans leur état ferromagnétique. Cela implique que la température de transition martensitique soit inférieure à la température de Curie T_C . Des études ont montré que le changement de stœchiométrie permet de s'approcher de ces températures caractéristiques [16]. À partir des considérations abordées auparavant, il est possible de déterminer T_M et T_C à partir des mesures de susceptibilité magnétique (fig. I.12(a)). Les courbes obtenues permettent ainsi de tracer l'évolution de ces températures en fonction de la quantité de Ni en excès par rapport au composé stœchiométrique (fig. I.12(b)).

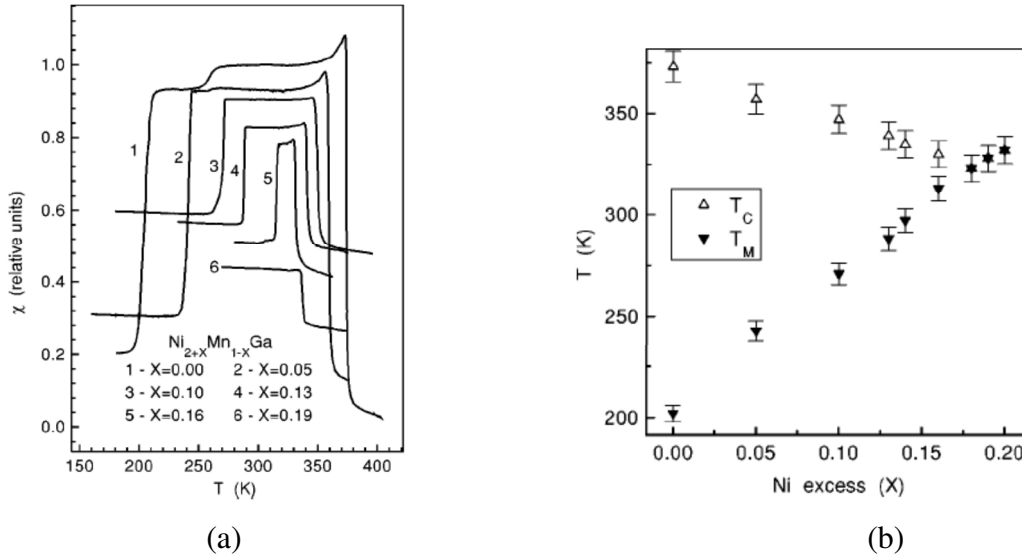


Figure I.12 : (a) Susceptibilité magnétique sous faible champ magnétique (10 Oe) en fonction de la température pour les alliages de $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$.
(b) Évolution des températures de transformation martensitique et de Curie en fonction de la sur-stœchiométrie en Ni (x) obtenues à partir de (a) pour l'alliage de $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ [16].

On observe que la substitution de Ni dans cet AMF permet d'augmenter la température de transformation martensitique et de diminuer la température de Curie. Cette évolution est très intéressante car elle permettrait de coupler les déformations induites de manière thermique et magnétique et d'obtenir ainsi des déformations du matériau maximisées.

Phénoménologiquement, l'augmentation de T_M avec la substitution de Ni est reliée à la diminution du volume de la maille et à l'augmentation de la concentration électronique (tab. I.1) [17]. Sur la figure I.13, on remarque que l'augmentation des températures de transformation est la plus importante dans le cas où le Ni se substitue au Ga. En corrélation avec les données du Tableau I.1, on note une diminution du volume de maille et une augmentation de la concentration électronique (2,75 %). Dans les cas où le Ni se substitue au Mn ou à Mn et Ga, le volume de maille augmente mais l'augmentation de la concentration électronique est conservée (2 % et 1,97 %).

En parallèle, on observe au niveau des structures cristallographiques en présence (tab. I.1) que la substitution du Ni (par le Ga et/ou le Mn) entraîne des conséquences différentes selon le site de substitution. Dans le cas de $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$, on est en présence de la phase austénite pour $x = 0,1$; lorsque x augmente, on retrouve un mélange d'austénite et de martensite ; puis pour $x = 4,5$, l'alliage présente une structure martensite. Lorsque Mn et Ga sont remplacés par Ni ($Ni_{50+x}Mn_{25-0.5x}Ga_{25-0.5x}$), on retrouve une évolution analogue à la précédente où la phase martensite prédomine pour $x = 4,5$. Le cas le plus intéressant est observé lorsque Ni se substitue à Ga, $Ni_{50+x}Mn_{25}Ga_{25-x}$, pour $x = 2$, on est en présence d'un mélange de phase austénite et martensite à prédominance martensitique (déterminé à partir du volume moyen des mailles) ; ensuite, pour des x supérieurs, on retrouve la seule phase martensite. Cette dernière permet d'atteindre des températures de transformation supérieures à 200 °C, ce qui respecte donc le cahier des charges imposé pour une application en tant que micro-actionneur.

Compositions	Crystal phase ^a	Lattice parameters		Unit-cell volume (Å ³)	Electronic concentration (<i>e/a</i>)
		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)		
<i>Ni substitution for Mn</i>					
Ni ₅₀ Mn ₂₅ Ga ₂₅	A	5.828		197.9	7.50
Ni ₅₁ Mn ₂₄ Ga ₂₅	A	5.825		197.6	7.53
Ni ₅₂ Mn ₂₃ Ga ₂₅	A + M	5.816		196.7	7.56
Ni ₅₃ Mn ₂₂ Ga ₂₅	A + M	5.815		196.6	7.59
Ni ₅₄ Mn ₂₁ Ga ₂₅	M	7.774	6.502	394.0	7.62
Ni ₅₅ Mn ₂₀ Ga ₂₅	M	7.752	6.550	394.0	7.65
<i>Ni substitution for Ga</i>					
Ni ₅₂ Mn ₂₅ Ga ₂₃	A + M	7.826	6.483	397.1	7.64
Ni ₅₃ Mn ₂₅ Ga ₂₂	M	7.753	6.598	396.6	7.71
Ni ₅₄ Mn ₂₅ Ga ₂₁	M	7.671	6.689	393.6	7.78
Ni ₅₅ Mn ₂₅ Ga ₂₀	M	7.610	6.771	392.1	7.85
<i>Ni substitution for both Mn and Ga</i>					
Ni ₅₂ Mn ₂₄ Ga ₂₄	A + M	5.829		198.0	7.60
Ni ₅₃ Mn _{23.5} Ga _{23.5}	A + M	7.794	6.541	397.3	7.65
Ni ₅₄ Mn ₂₃ Ga ₂₃	M	7.742	6.590	395.0	7.70
Ni ₅₅ Mn _{22.5} Ga _{22.5}	M	7.707	6.642	394.5	7.75

Tableau I.1 : Influence de la substitution du nickel sur la structure cristallographique et la concentration électronique. A représente l'austénite et M représente la martensite [17].

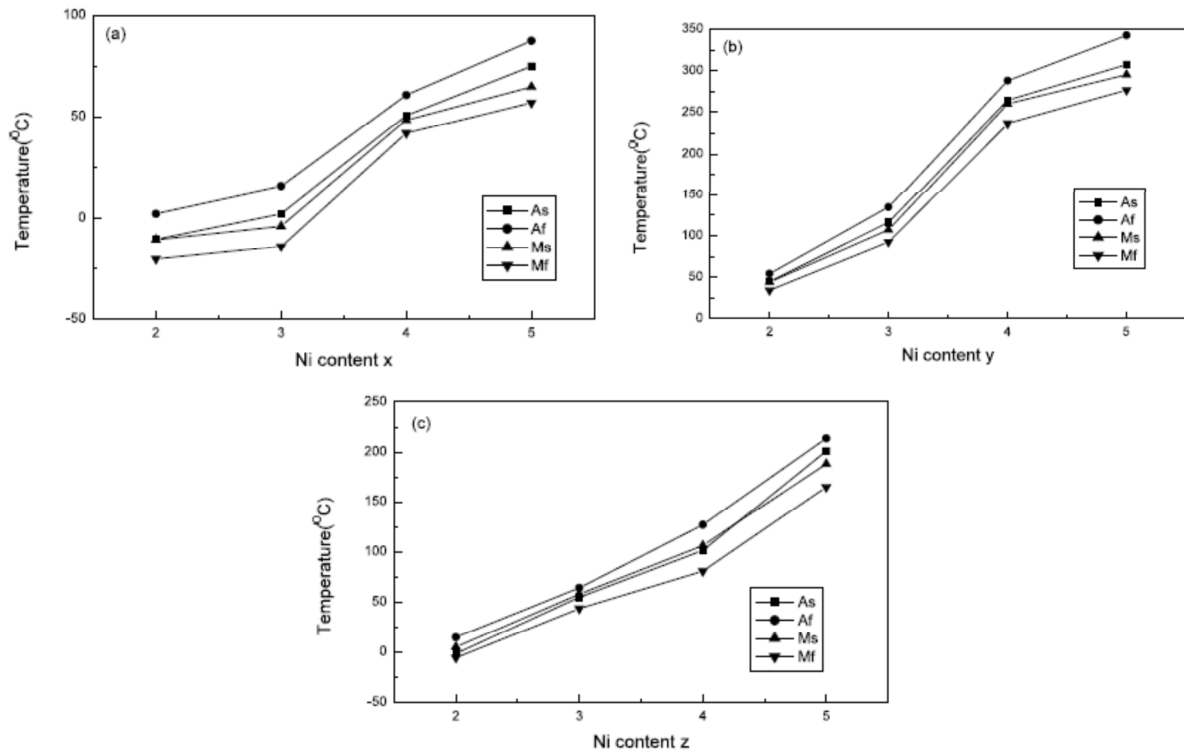


Figure I.13 : Températures de transformation, M_s , M_f , A_s , A_f en fonction du type et de la quantité de substitution de Ni [17].

(a) $Ni_{50+x}Mn_{25-x}Ga_{25}$

(b) $Ni_{50+y}Mn_{25}Ga_{25-y}$

(c) $Ni_{50+z}Mn_{25-0.5z}Ga_{25-0.5z}$

On vient de voir au cours de ce paragraphe que la stœchiométrie du matériau influe sur les températures caractéristiques de l'alliage de NiMnGa. En parallèle, on a pu observer une évolution de la structure cristallographique qui peut être, elle aussi, reliée à l'augmentation de la température de transformation. À partir de ces considérations, on peut dire que la sur-stœchiométrie en Ni permet de passer d'une température de transformation martensitique T_M de l'ordre de -100 °C à des valeurs dépassant les 300 °C, dans le cas de la substitution du Ga par le Ni.

1.3 Les couches minces d'alliage à mémoire de forme de Ni_2MnGa

Nous venons de voir les propriétés remarquables ainsi que l'intérêt de développer ce type d'alliage en jouant sur sa stoechiométrie. À présent, nous allons discuter des différents paramètres d'élaboration que l'on peut retrouver lors du dépôt de ces couches minces par dépôt physique en phase vapeur (PVD).

I.3.1 Influence de la nature du substrat

La pulvérisation cathodique radiofréquence permet d'influer sur de nombreux paramètres de procédés. Avant d'aborder ceux-ci, il est utile de déterminer le substrat le plus adapté à la réalisation de films minces de Ni_2MnGa cristallisés. À partir d'une étude réalisée par DRX sur des substrats d'alumine (Al_2O_3) [18], de quartz cristallin (SiO_2), de polyvinyle-alcool (PVA) et de verre [19], on a observé que les films déposés à température ambiante forment une couche non cristallisée que l'on peut qualifier de quasi-amorphe (fig. I.14(a)). Les films ont ensuite été soumis à des recuits d'homogénéisation à différentes températures permettant de mettre en évidence la formation de phases cristallisées. Les positions des pics de diffraction des phases martensites (non périodique quadratique centré (bct)), 10M et 14M sont reportées en figure I.14(b).

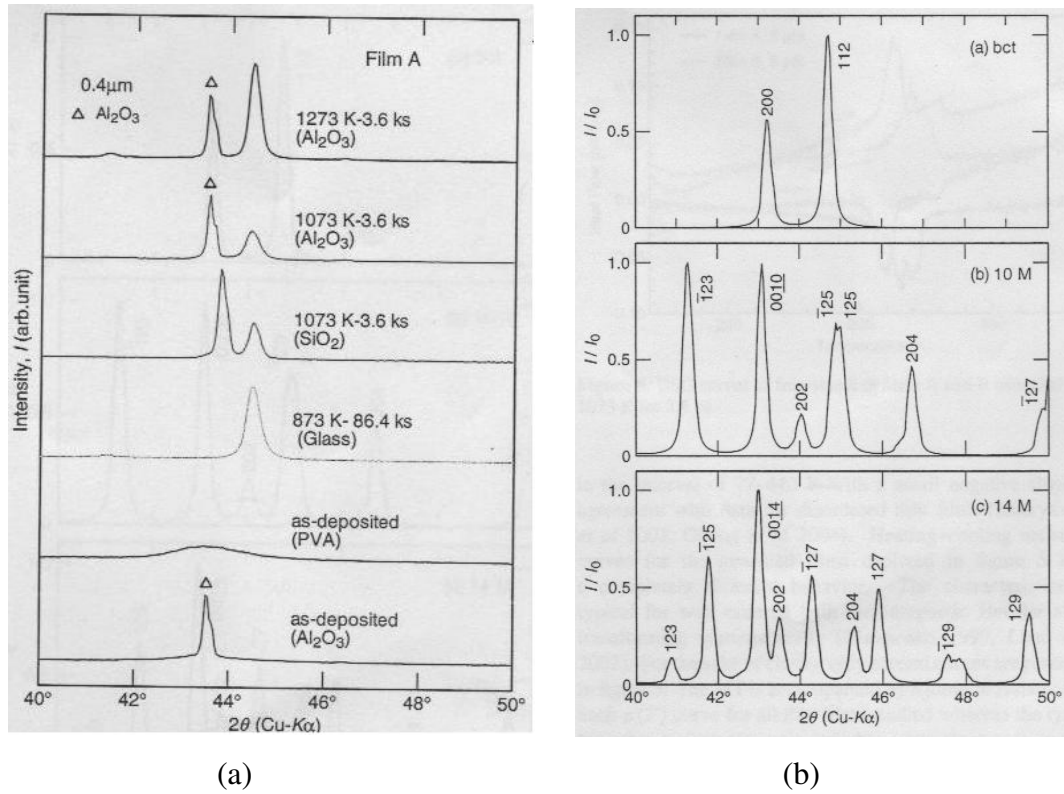


Figure I.14 : (a) DRX entre 40° et 50° de films de Ni_2MnGa déposés sur des substrats d'alumine (Al_2O_3), de quartz (SiO_2), de verre et de polyvinyle-alcool (PVA) ; non recuits, recuits à 873 K, à 1073 K et à 1273 K.
(b) DRX obtenues par calcul des phases martensite non périodique (bct), 10M et 14M [19].

Cependant, si la nature du substrat n'a aucune influence sur les dépôts non recuits, elle permet, après traitement thermique, de favoriser différentes directions de croissance (fig. I.14(a)).

Cette tendance est aussi retrouvée sur substrat en silicium, les analyses de structure de ces films révélant une couche quasi-amorphe (fig. I.15) [20].

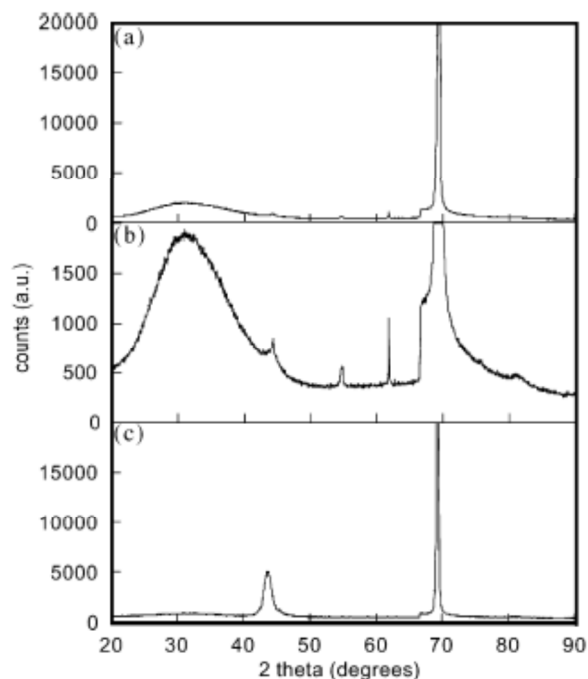


Figure I.15 : DRX de films de Ni_2MnGa déposés sur substrat Si (100) ; (a) Couche d'une épaisseur de $1,5 \mu\text{m}$; (b) Zoom du cliché (a) ; (c) Couche d'une épaisseur de $5 \mu\text{m}$ [19].

Des films sont déposés sur substrat de type $\text{MgO} / \text{SrTiO}_3$ afin de réaliser une croissance épitaxiale du Ni_2MnGa . Les études ont démontré la faisabilité de ce type de couche jusqu'à son utilisation dans la réalisation d'un micro-actionneur [21, 22, 23, 24, 25].

I.3.2 Influence de l'épaisseur du film sur les propriétés

Lors des analyses usuelles par DRX en fonction de l'épaisseur des films, il est reconnu que l'intensité des pics est directement liée à l'épaisseur de la couche du fait de sa texturation (fig. I.15). Dans le cas des films de Ni_2MnGa traités thermiquement, on peut même observer un changement de la structure cristallographique (fig. I.16). Les pics indexés sur des films de $5 \mu\text{m}$ correspondent au plan (202) de la phase martensite 14M. Pour des films d'une épaisseur inférieure, on observe un déplacement des pics dû aux contraintes imposées par le substrat jusqu'à atteindre une épaisseur critique synonyme de changement de structure.

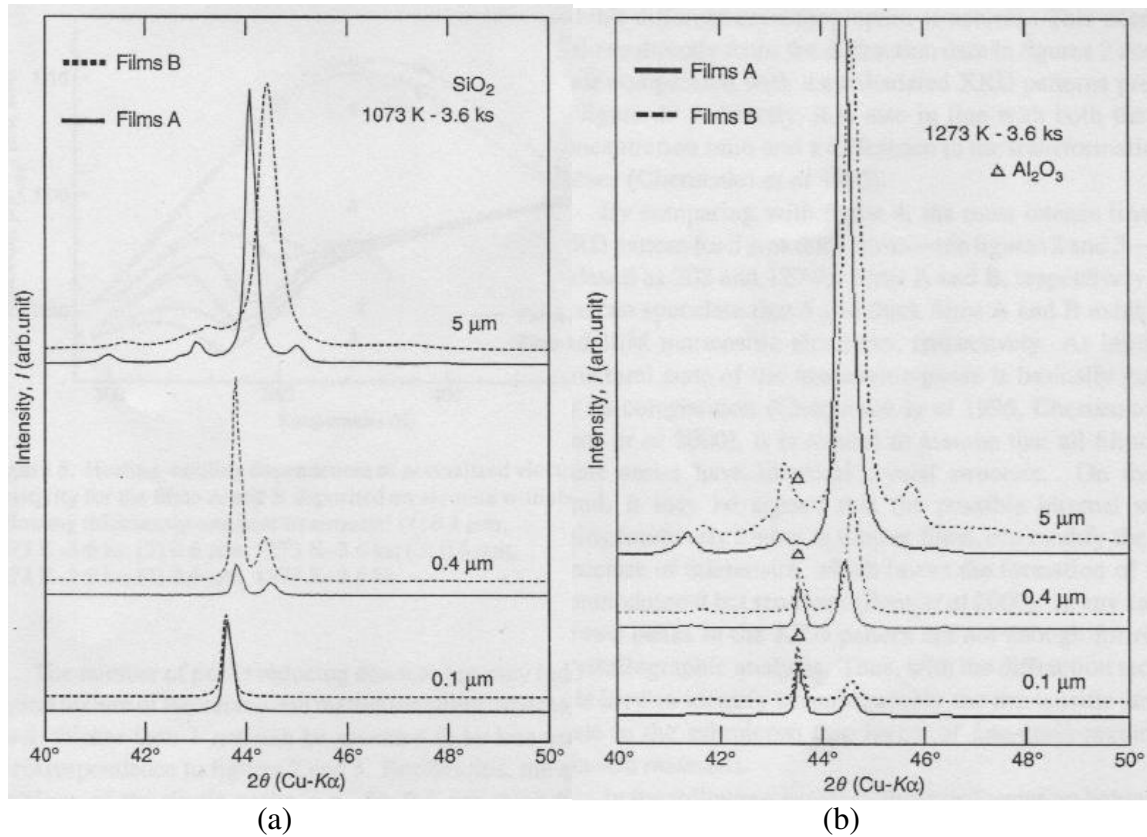


Figure I.16 : DRX de films déposés à partir de cible $Ni_{49.5}Mn_{28}Ga_{22.5}$ (A) et $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ (B) pour différentes épaisseurs ; (a) sur substrat de quartz recuit à 1073 K pendant 3,6ks ; (b) sur substrat en alumine recuit à 1273 K pendant 3,6ks [19].

Au niveau macroscopique, ce léger changement de structure influe directement sur les propriétés magnétiques du matériau. Sur la figure I.17, la réduction de l'épaisseur des films (a) induit une diminution de l'anisotropie magnétocristalline ainsi que la saturation de la magnétisation. Les films (b) obtenus à partir d'une cible de composition chimique riche en Ni ont un comportement magnétique inversé aux films (a). Le décalage des pics sous-entend un déplacement des axes cristallographiques de la structure et donc un changement angulaire de l'axe d'aimantation facile par rapport au plan (le substrat), ce qui pourrait expliquer la diminution de l'affinité de la couche avec les champs appliqués parallèlement et perpendiculairement au plan du substrat.

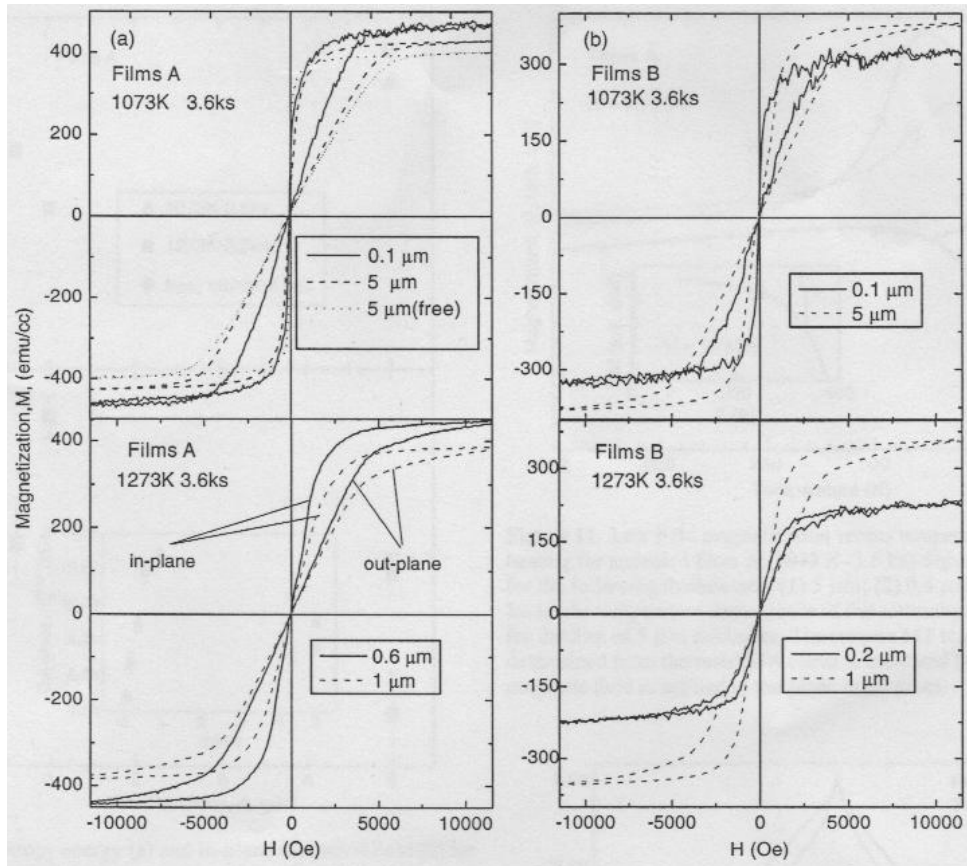


Figure I.17 : Mesures par VSM de la magnétisation dans le plan et perpendiculairement au plan à 293 K pour des films traités thermiquement d'épaisseurs différentes [19].

(a) Films A, déposés à partir d'une cible $\text{Ni}_{49.5}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22.5}$.

(b) Films B, déposés à partir d'une cible $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$.

Des modèles analytiques basés sur des résultats expérimentaux explicitent la relation entre l'épaisseur du film et la température de transformation martensitique [26]. Il en ressort que l'augmentation de son épaisseur à des échelles submicroniques permet une élévation de M_S de l'ordre de 5 K.

I.3.3 Corrélation entre la composition et la structure cristalline

Comme nous avons pu l'observer au début de ce chapitre, le changement de composition de l'alliage considéré influe sur le volume de sa maille cristalline et peut aller jusqu'à induire un changement de structure du film. Expérimentalement, comme on l'observe sur la figure I.16, les films sur-stœchiométriques en Ni ont tendance à connaître une déviation des pics aux grands angles qui correspond à une diminution de la distance inter-planaire et donc à une diminution du volume de la maille. Il s'ensuit un changement des températures

caractéristiques T_M et T_C , températures que l'on doit être capable de maîtriser en vue de l'application visée. Sur la figure I.18 qui représente les températures de transformation pour deux films de composition différentes, l'un sous-stœchiométrique en Ni et l'autre sur-stœchiométrique en Ni, on observe une différence de comportement de l'évolution des températures en fonction de l'épaisseur du dépôt.

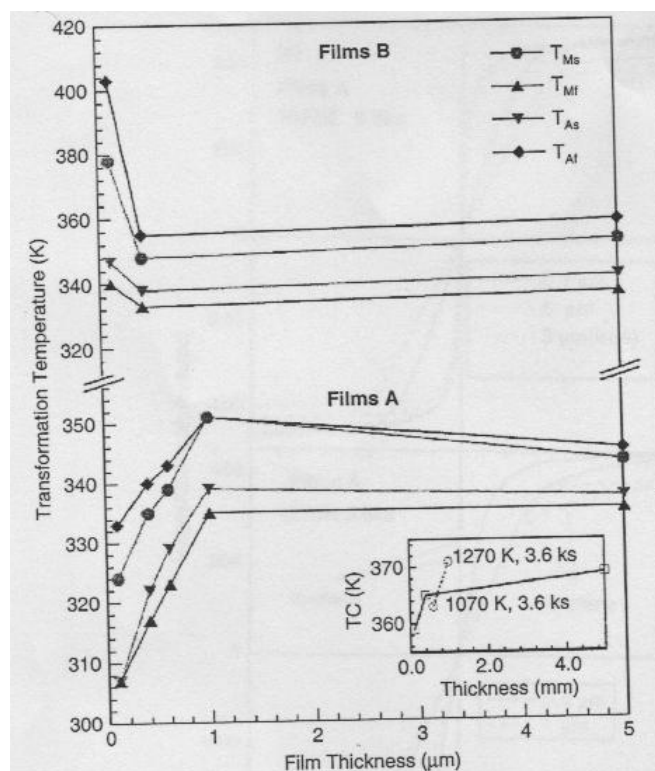


Figure I.18 : Évolution de la température de transformation martensitique en fonction de l'épaisseur du film pour des couches déposées sur alumine et traitées thermiquement, films A $Ni_{49.5}Mn_{28}Ga_{22.5}$ et films B $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$; l'encadré en bas à droite de la figure représente l'évolution de la température de Curie en fonction de l'épaisseur pour le film A et à différentes températures de recuit [19].

I.3.4 Les traitements thermiques

Nous avons vu depuis le début de ce chapitre l'importance des traitements thermiques : ceux-ci permettent de cristalliser les films ainsi que d'obtenir une meilleure texturation qu'en l'absence de recuit. Au niveau de la microstructure, on observe sur les dépôts non recuits une structure colonnaire fine. Suite aux traitements thermiques, nous pouvons remarquer que la taille des grains augmente proportionnellement à la température de recuit [27]. On se retrouve donc en présence de grains de forme polygonale avec une

distribution régulière de grains allant de $0,1 \mu m$ à $1 \mu m$. À partir de températures de l'ordre de $1073 K$, la structure granulaire devient non discernable.

Lors des traitements thermiques à faible température ($< 873 K$), la formation de précipités de $Ni_3(MnGa)$ de structure cubique face centrée ($L1_0$) peut également être observée [27]. Cependant, l'élévation de la température ($> 873 K$) permet la dissolution de ces derniers. Ces alliages peuvent également subir une oxydation destructive lors des recuits, caractérisée par la formation de MnO qui peut apparaître pour des recuits à basse température ($573 K$) et qui, dans ce cas, se développe avec l'augmentation de la température et la durée du recuit.

La dureté du film est usuellement corrélée avec la structure cristalline du matériau. Dans le cas des couches minces, les mesures de nano-indentation nous donnent aussi l'état des contraintes internes du film. Comparées aux valeurs de Ni_2MnGa à l'état massif, elles peuvent se révéler un indicateur représentatif de la qualité des couches. Ainsi, l'étude de la dureté en fonction de la température de recuit permet de déterminer la température nécessaire à l'obtention de films à propriétés de mémoire de forme effectives (fig. I.19). De manière générale, la dureté des films non recuits est supérieure à celle du matériau à l'état massif. La structure colonnaire de couches pulvérisées induit un comportement mécanique différent d'un matériau de microstructure granulaire. Sur la figure I.19, on observe une augmentation de la dureté pour des recuits de $873 K$, causée par la formation de précipités de $Ni_3(MnGa)$. À une température de $1073 K$, on observe une diminution de la dureté jusqu'à atteindre des valeurs proches de celle du matériau massif. L'augmentation de la taille des grains et la diminution des contraintes internes permet d'expliquer cet état de fait. L'augmentation de la température de recuit à des valeurs supérieures à $1100 K$, ne conduit à aucun changement de structure, ce qui permet d'affirmer que la température maximum utile pour le recuit est de l'ordre de $1073 K$.

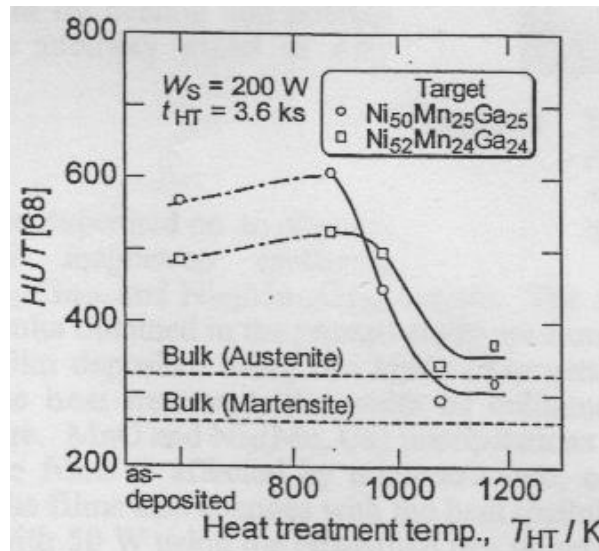


Figure I.19 : Mesure de dureté en fonction de la température de recuit réalisée par nano-indentation sur des films pulvérisés à partir de cibles de $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ et de $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ [27].

La mesure du module d'élasticité déterminée à partir de la rigidité de contact suite au retrait de l'indenteur, nous donne des informations analogues à celles décrites dans le cas des mesures de dureté. Or, de manière usuelle, pour des composés intermétalliques, seul le changement de composition permet de faire varier le module d'élasticité qui n'est pas affecté par la microstructure de la couche. On attribuera donc les variations du module d'élasticité aux contraintes internes du film. Ainsi, pour les couches non recuites, on observe une valeur beaucoup plus importante du module d'élasticité due aux effets de surfaces engendrés lors de la pulvérisation. L'élévation de la température corrélée à l'évolution de la matrice du film permet de diminuer ce module. On observe alors une décroissance significative de celui-ci à partir d'une température avoisinant les 873 K sans toutefois atteindre les propriétés du matériau à l'état massif pour les températures de 1073 K (fig. I.20).

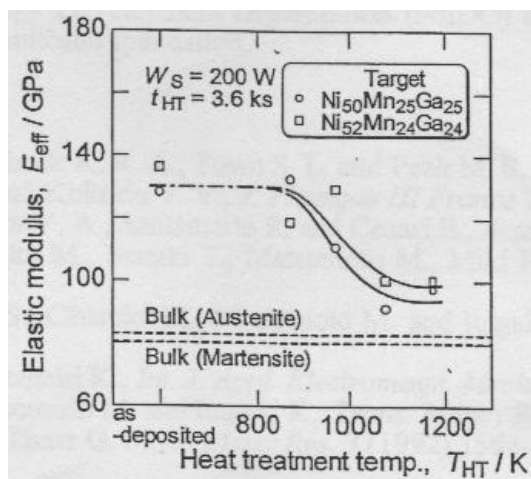


Figure I.20 : Mesure du module d'élasticité en fonction de la température de recuit réalisée sur des films pulvérisés à partir de cibles de $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ et de $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ [27].

Des études réalisées par D. Bourgault et son équipe ont démontré que les films recuits à une température de 1093 K pendant 36 ks permettent d'obtenir des couches aux propriétés d'AMF magnétiquement activables [28].

I.3.5 Influence de la puissance et de la pression sur les propriétés du film

L'étude de ces paramètres d'élaboration peut être aisément réalisée à partir d'un spectroscope d'émission optique *in situ* [29]. À partir de raies d'émission judicieusement choisies, on peut déterminer l'influence de la variation de ces paramètres de puissance et de pression sur les propriétés du film déposé sous de telles conditions.

De façon générale, on compare les rapports d'intensité entre 2 raies pour caractériser la composition du film. Lors de la pulvérisation d'une cible ternaire Ni_2MnGa , on effectue le rapport entre les raies du Mn et Ni, et Ga et Ni. L'étude de ces rapports d'intensité en fonction de la puissance et de la pression permet de déterminer en temps réel la composition du film (fig. I.21(a) et I.21(b)). Néanmoins, il est nécessaire d'établir préliminairement une loi reliant les compositions aux rapports d'intensité.

Il a été ainsi mis en évidence que l'augmentation de la puissance de pulvérisation n'a aucune influence sur la composition du film, contrairement à la dureté de la couche directement liée à celle-ci. Lors de l'étude de l'effet d'augmentation de la pression sur la composition du film, on a remarqué une croissance du rapport de Mn/Ni comparé au rapport

Ga/Ni, ce qui traduit une augmentation de la quantité de Mn par rapport au Ga au sein du film.

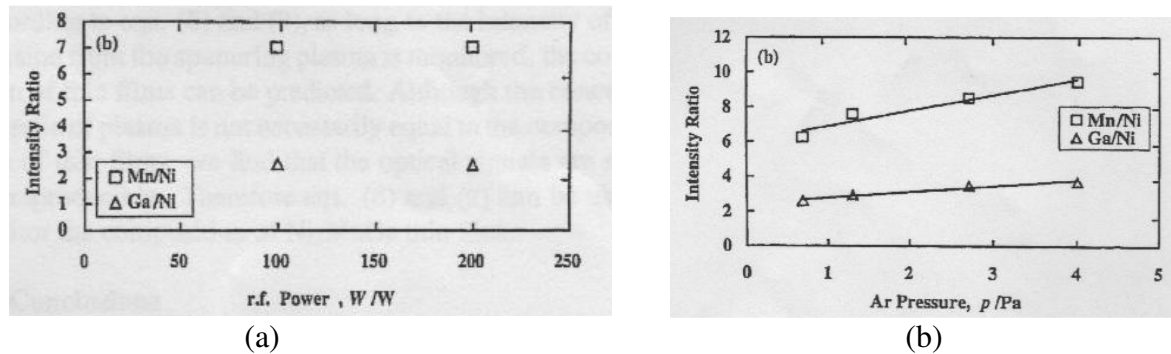


Figure I.21 : (a) Évolution des rapports d'intensité Mn/Ni et Ga/Ni en fonction de la puissance.

(b) Évolution des rapports d'intensité Mn/Ni et Ga/Ni en fonction de la pression [29].

Nous avons vu qu'au-delà des paramètres usuels d'élaboration que sont la pression et la puissance, une épaisseur minimale critique de film est nécessaire pour obtenir un matériau au comportement AMF ($> 3 \mu\text{m}$). À l'heure actuelle, les avancées pour déposer des couches sur substrats en silicium ne permettent pas l'élaboration de films structurés en phase martensite, l'emploi d'alumine ou de PVA est plus communément utilisé (pour éviter la diffusion). Au cours de cette étude bibliographique, les traitements thermiques se placent donc comme le facteur prépondérant pour acquérir les propriétés mécaniques nécessaires à la réalisation de couches activables.

I.3.6 Exemple de microsystème à base d'AMF

Dans le cadre d'un projet européen de grande envergure, M. Kohl et M. Ohtuska [30, 31, 32] ont développé un démonstrateur à l'échelle macroscopique utilisant une couche mince d'AMF magnétique de type Ni_2MnGa élaboré par PVD. Cet actionneur à effet mécanique fait à la fois intervenir les propriétés thermique et magnétique des films. L'épaisseur de $10 \mu\text{m}$ du film (importante comparée aux épaisseurs généralement déposées pour ce type de matériau ou pour des couches de Ni-Ti) et le dimensionnement à l'échelle macroscopique de l'actionneur permettent d'obtenir des déformations suivant un axe de l'ordre de $1000 \mu\text{m}$. Pour obtenir un tel résultat, 2 grandes bandes de matériau actif sont reliées à des fils électriques et soumis à

l'influence d'un aimant permanent (fig. I.22). Les fils permettent un échauffement du film par effet joule et le champ magnétique permanent exalte les propriétés ferromagnétiques de l'alliage. Lorsque qu'aucun courant de chauffe n'est appliqué, la couche est dans l'état martensitique ferromagnétique, la force d'attraction magnétique est alors plus importante que la force induite par le film en phase martensite. Les 2 bandes se retrouvent alors en contact avec l'aimant permanent (fig. I.22(a)). Quand le microsysteme est soumis au courant de chauffe jusqu'à atteindre une température supérieure à T_M et T_C , le film passe dans un état austénitique paramagnétique, les forces de recouvrement sont donc dominantes et le film se retrouve dans un état plan, hors de contact avec l'aimant. La modélisation des déplacements induits par éléments finis permet d'envisager l'élaboration de micro-actionneurs plus complexes [33, 34].

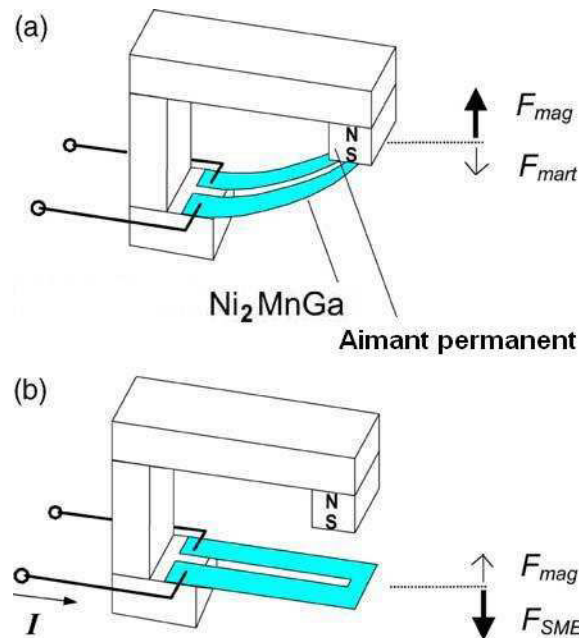


Figure I.22 : Schéma d'un démonstrateur d'AMF magnétique Ni_2MnGa . (a) Aucun courant de chauffe ne parcourt le film, les forces magnétiques dominent ; (b) un courant de chauffe est appliqué jusqu'à atteindre T_C , les forces magnétiques sont alors négligeables comparées aux forces de recouvrement de forme, le contact est rompu.

L'exemple de ce démonstrateur met en évidence l'utilité d'un alliage activable à la fois mécaniquement, thermiquement et magnétiquement. La réalisation de microsystemes analogues à celui-ci à des échelles microscopiques ouvre un grand champ d'investigation en termes de micro-actionneurs et des applications inédites à cette échelle [35]. Dans ce cadre, on peut envisager la réalisation d'un disjoncteur de puissance d'échelle microscopique, où le film pourrait couper un contact électrique en fonction de la charge du système (au lieu de se

servir d'un effet bilame) ou par détection de court-circuit. Les propriétés magnétiques de l'alliage induisant une grande force de recouvrement, elles permettraient l'emploi de ce type de micro-actionneur dans des conditions sévères de stabilités.

Les recherches sur ce sujet mettent en évidence la complexité de réalisation de microsystèmes à base d'alliage NiMnGa. La nécessité de faire subir des traitements thermiques afin d'obtenir un comportement AMF empêche l'utilisation de substrats en silicium. À l'opposé, la mise en œuvre de systèmes utilisant des couches sous leur forme libérée limite grandement leur emploi (à cause de la perte de rigidité). Les démonstrateurs réalisés sur substrats d'autre nature tels que le quartz ou l'alumine mettent en évidence une diminution des amplitudes de déformation. Cependant, les propriétés remarquables de cet alliage nous permettent de le positionner comme un candidat très prometteur pour la réalisation de micro-actionneurs. C'est suivant ces considérations et dans l'optique d'une intégration technologique que se place cette étude, où l'objectif est d'approfondir les recherches de faisabilité sur substrat en silicium.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons fait un rappel sur les propriétés remarquables des alliages à mémoire de forme. Nous avons passé brièvement en revue les différentes natures d'AMF compatibles avec la réalisation de films minces et donc avantageusement utilisables pour des applications miniaturisées et réalisées de façon collective.

Les demandes en termes de miniaturisation ont amené à développer de nouveaux matériaux composites afin d'exploiter ces voies technologiques. Il en ressort que l'alliage de nickel manganèse gallium se présente comme l'un des meilleurs candidats à l'heure actuelle. Dans cette perspective, nous avons traité des avancées réalisées sur cet alliage et particulièrement sous sa forme de couche mince.

La combinaison des propriétés thermique, électrique, mécanique et magnétique de ce type de matériau offre des possibilités d'actionnement inédites à l'échelle micrométrique. Son élaboration sous forme de films minces doit néanmoins être maîtrisée avec précision afin d'obtenir de manière répétable des propriétés de déformabilité maximisées. En particulier, nous avons mis en évidence l'importance de la stœchiométrie du film sur ses propriétés physiques. La maîtrise de ce paramètre impose une connaissance fine de l'impact des paramètres de dépôt sur la structure et la composition du film. Sans une caractérisation complète des relations intimes entre conditions de dépôts et propriétés du film, il semble bien peu probable de pouvoir atteindre les objectifs que nous nous sommes fixés.

Au cours de ces travaux, on se propose d'étudier le comportement des films minces de Ni_2MnGa en fonction des paramètres d'élaboration. À partir des remarques énoncées dans ce chapitre, il en ressort que la limitation technologique pour la production de ces alliages est due à la nature des substrats employés. Les microsystèmes actuels sont principalement à base de silicium, il est indispensable de développer un procédé d'élaboration permettant l'utilisation de substrats de cette nature.

Chapitre II

Techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces

Introduction

Dans le cadre de notre étude, les couches d'AMF magnétique ont été déposées grâce au procédé PVD. Cette technique fait intervenir uniquement les propriétés physiques des matériaux, les mécanismes mis en jeu seront présentés dans la première partie de ce chapitre. Les différentes techniques utilisées pour les caractérisations physique, chimique et mécanique des couches déposées seront abordées dans la suite de ce chapitre. Dans ce cadre, nous allons présenter individuellement les protocoles des diverses expériences qui ont été menées. Pour clore ce chapitre, nous présenterons les techniques qui nous ont permis de quantifier les propriétés fonctionnelles des couches et la façon dont nous avons pu exploiter ces outils tout au long de ces travaux.

II.1 La pulvérisation cathodique magnétron

Actuellement, les techniques d'élaboration de revêtements doivent être compatibles avec les contraintes environnementales et être capables d'offrir de nouvelles propriétés au matériau. Dans cette perspective, nous avons choisi l'utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron, une technologie largement utilisée en microélectronique et qui se positionne comme une technique émergente pour la réalisation de dispositifs à base de films minces exploités dans les domaines de la robotique, de l'industrie automobile et de l'environnement, notamment dans les composants utilisés pour le recyclage de l'énergie solaire et thermique. Cette technologie « propre », peu connue du grand public, devrait connaître un grand essor dans les années à venir si l'on tient compte des considérations écologiques du moment. En effet, dans la perspective de diminuer les rejets humains sur notre planète, cette technique de dépôt par plasma permet d'obtenir des revêtements usuellement produits par voie humide, évitant ainsi tout rejet de solvants, métaux lourds ou autres résidus issus de l'élaboration des alliages.

La technique PVD (pour rappel Physical Vapor Deposition) est un procédé de dépôt sous vide qui permet, *a priori*, de déposer tous types de matériaux sur n'importe quel substrat compatible avec les conditions de pression et de température imposées par le procédé. Elle présente de nombreux avantages notamment sur le plan de l'adhérence et de la qualité des couches. De plus, les progrès récents et les travaux consacrés à la connaissance et à la compréhension de la technologie PVD ne cessent d'élargir les potentialités et les champs d'application de ce procédé.

II.1.1 Principe

Un gaz se trouvant entre deux électrodes contient toujours quelques électrons libres provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou par les rayons cosmiques. Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les électrodes, ces électrons sont accélérés. Ils vont rencontrer des molécules de gaz et les ioniser par choc. Ces ions chargés positivement vont être attirés par l'électrode négative (la cible du système de pulvérisation) d'où ils vont expulser, sous l'effet de l'impact, des atomes et des électrons. Ces derniers vont être accélérés

par le champ électrique et vont rencontrer sur leur parcours des atomes ou molécules de gaz qu'ils vont ioniser en produisant de nouveaux électrons. Une décharge stable contenant des électrons, des ions positifs et négatifs et des éléments neutres est obtenue. Ce quatrième état de la matière est appelé « plasma » (gaz ionisé électriquement neutre à l'échelle macroscopique).

Les électrons, accélérés par le champ électrique, parcourent une distance de l'ordre du libre parcours moyen. Soit dl un élément de déplacement, l'énergie cinétique acquise par les électrons est égale au travail de la force électrostatique :

$$dW = - e E dl. \quad (\text{eq. II.1})$$

Il suffit d'intégrer ce travail sur le libre parcours moyen pour calculer l'énergie moyenne prise par l'électron. Pour la grande majorité des plasmas utilisés dans les applications industrielles, l'énergie moyenne des électrons est de l'ordre de l'électronvolt. Le champ électrique qui produit la décharge électrique peut être :

- continu,
- basse fréquence (de l'ordre du kHz),
- radiofréquence ($13,56 MHz$),
- micro-onde (fréquence de l'ordre du GHz).

Les électrons sont donc les précurseurs de toutes les réactions qui se produisent dans un plasma :

- à l'origine de la production d'un plasma, on retrouve l'accélération des électrons libres par le champ électrique continu ou alternatif de la décharge,
- ceux-ci accumulent de l'énergie cinétique entre deux chocs successifs avec les espèces lourdes, neutres ou ioniques du plasma,
- lorsque le milieu est faiblement ionisé, les collisions les plus fréquentes se produisent avec les espèces neutres.

Les électrons subissent deux types de collisions sur les espèces lourdes (atomes ou molécules neutres ou ionisés) :

- les chocs élastiques leur confèrent une distribution en vitesse isotrope. Au cours des chocs, les électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique aux espèces neutres qui sont ainsi "chauffées". Ces collisions élastiques limitent ainsi leur échauffement propre par transfert aux dites espèces. La température des électrons dans une décharge sera ainsi donnée

par l'équilibre entre un terme « d'échauffement » par le champ électrique et un terme de « refroidissement » par les collisions avec les espèces neutres.

- les chocs inélastiques qui ont pour effet de :
 - ioniser les espèces neutres,
 - exciter les niveaux d'énergie interne des atomes, des molécules et des ions,
 - engendrer de nouveaux électrons libres,
 - dissocier les molécules.

Les mécanismes de production et d'entretien d'un plasma sont donc les suivants :

- le champ électrique accélère les électrons ; leurs vitesses isotropes correspondent à une température élevée ($10^4 - 10^5$ °C) ; les électrons sont dits "chauds",
- les électrons sont refroidis par collisions élastiques et inélastiques,
- les électrons chauds se multiplient par collisions inélastiques d'ionisation. En régime permanent, l'ionisation est exactement compensée par la recombinaison électron-ion qui a lieu en volume ou sur les parois.

Les collisions inélastiques d'excitation des niveaux radiatifs atomiques ou moléculaires sont à l'origine de l'émission lumineuse étudiée en spectroscopie optique d'émission et qui permet aujourd'hui de suivre en temps réel un procédé de dépôt (PVD, PECVD pour Pressure Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou de gravure (RIE ou DRIE pour Deep Reactive Ion Etching) assisté par plasma. Les processus de dissociation moléculaire vont libérer des espèces chimiquement actives qui pourront être utilisées pour la gravure, le dépôt ou la production d'espèces réactives comme l'ozone ou des atomes d'oxygène, d'azote, etc. Ce principe apparemment simple nécessite néanmoins la maîtrise d'un grand nombre de paramètres pour garantir la stabilité du plasma et le rendement du processus de dépôt (ou de gravure) que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

II.1.2 Paramètres spécifiquement liés au plasma

Dans un premier temps, nous allons aborder les considérations physiques mises en jeu dans un plasma. La notion de potentiel qui gouverne les modèles de rendement de pulvérisation des matériaux sera ensuite introduite. Pour conclure ce paragraphe, nous

discuterons des différents types de décharges plasmiques en expliquant le choix que nous avons fait pour notre étude.

II.1.2.1 Le degré d'ionisation et la densité du gaz

On désigne par n_n , n^+ , n^- et n_e respectivement les concentrations de particules neutres, d'ions positifs, d'ions négatifs et d'électrons. La neutralité électrique du plasma impose que localement, dans un élément de volume unité, la relation suivante soit vérifiée [36] :

$$n_e + n^- = \sum_i Z_i n_i^+ . \quad (\text{eq. II.2})$$

Dans cette expression, Z_i représente la charge des ions positifs. Généralement, les ions négatifs utilisés dans ce contexte ne comportent qu'une seule charge négative.

Si la concentration des particules chargées est petite devant celle des particules neutres, le plasma est faiblement ionisé. Si au contraire, la concentration des espèces neutres est faible devant celle des particules chargées, le plasma est fortement ionisé. On définit le degré d'ionisation comme le rapport α défini tel que :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_n + n_e} . \quad (\text{eq. II.3})$$

Ainsi, on considère, suivant la valeur de α :

$\alpha < 10^{-3}$ un gaz faiblement ionisé,
 $\alpha > 10^{-3}$ un gaz fortement ionisé.

Dans le cas des plasmas de dépôt à basse pression ($P < 10^{-2}$ mbar), le taux d'ionisation peut varier de 10^{-3} à 10^{-4} . Notons que si les particules neutres sont majoritaires, la densité du plasma peut être estimée en utilisant la loi des gaz parfaits comme suit :

$$n_n = \frac{P}{k_B T} , \quad (\text{eq. II.4})$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), P la pression et T la température du gaz. En unités pratiques, la densité n_n vaut :

$$n_n (\text{cm}^{-3}) = 7,25 \cdot 10^{16} \frac{P(\text{Pa})}{T(\text{K})} . \quad (\text{eq. II.5})$$

II.1.2.2 La température électronique

Un plasma est un milieu dilué. Les différents constituants sont soumis à une agitation thermique décrite par une fonction de distribution en énergie. Une des propriétés importantes

des plasmas à basse pression est que chacun des constituants peut avoir sa propre fonction de distribution : le milieu est hors d'équilibre thermodynamique.

On caractérise généralement un plasma par l'énergie moyenne des électrons ou par leur température. En régime permanent dans les plasmas de décharge électrique, l'énergie moyenne des électrons (c'est-à-dire leur température) est obtenue par l'équilibre entre le processus de « chauffage » des électrons par le champ électrique et le processus de « refroidissement » par collisions élastiques sur les espèces lourdes. La température des électrons dépend donc à la fois du champ électrique E et de la densité n_n du gaz. Pour l'électron, on peut définir une température à partir de la relation :

$$\frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle = \frac{3}{2} k T_e, \quad (\text{eq. II.6})$$

où $\langle v_e^2 \rangle$ est la vitesse quadratique moyenne des électrons, définie par :

$$\langle v_e^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f_e(v) d^3 v. \quad (\text{eq. II.7})$$

Ici, $f_e(v)$ représente la fonction de distribution en vitesse des électrons. Pour calculer T_e , il est donc nécessaire de connaître $f_e(v)$. On fait généralement l'hypothèse simplificatrice que la fonction de distribution de vitesse des électrons suit la loi de Maxwell Boltzmann [37] telle que :

$$f_e(v) = \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e} \right). \quad (\text{eq. II.8})$$

En considérant la fonction de distribution en énergie des électrons, $f_d(E) = 4\pi v^2 f_e(v) dv$, on obtient pour une distribution maxwellienne :

$$f_d(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T_e)^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_e} \right), \quad (\text{eq. II.9})$$

d'où l'on déduit T_e pour une valeur de champ électrique E donnée.

II.1.2.3 La fréquence « plasma »

À l'équilibre, sans force extérieure, les nuages électronique et ionique sont distribués de telle manière qu'en moyenne, le milieu est électriquement neutre. Les ions étant plus lourds que les électrons, on pourra, en première approximation, les supposer immobiles. Imaginons que l'on déplace globalement le nuage d'électrons de sa position d'équilibre, il sera soumis à une force de rappel électrostatique de la part des ions positifs. Le nuage d'électrons se mettra

alors à osciller autour de sa position d'équilibre avec un mouvement d'oscillateur harmonique. Cette oscillation se fait à la pulsation plasma électronique donnée par la relation :

$$\omega_{Pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} . \quad (\text{eq. II.10})$$

Cette pulsation est donc proportionnelle à la racine carrée de la densité des électrons, les autres termes étant des constantes physiques. On a ainsi :

$$\omega_{Pe} (\text{rad.s}^{-1}) = 56.3 \sqrt{n_e (\text{m}^{-3})} \quad \text{ou} \quad f_{Pe} (\text{Hz}) = 8.97 \sqrt{n_e (\text{m}^{-3})} . \quad (\text{eq. II.11 \& II.12})$$

On peut, de la même manière, définir une fréquence plasma ionique f_{Pi} , proportionnelle à la racine carrée de la densité ionique. Pour les plasmas à basse pression utilisés par exemple en micro-électronique, on a typiquement pour une pression d'environ 1 Pa, $n_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, ce qui donne $f_{Pe} \approx 1 \text{ GHz}$.

Si l'on crée localement un déséquilibre de neutralité de charge, celui-ci va engendrer un champ électrique. Les particules du plasma vont « écranter » ce champ électrique qui ne pourra produire des effets sur les particules polarisées que sur une certaine distance, la longueur de Debye. Autrement dit, la distance au-dessus de laquelle une séparation significative des charges peut avoir lieu, est définie par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e \epsilon_0}{n_e e^2}} . \quad (\text{eq. II.13})$$

$$\text{On a ainsi :} \quad \lambda_D (\text{cm}) = 743 \sqrt{\frac{T_e (\text{eV})}{n_e (\text{cm}^{-3})}} . \quad (\text{eq. II.14})$$

Dans cette zone, les considérations de fréquence « plasma » ne peuvent plus être appliquées. Si, par exemple, le potentiel dans le plasma est modifié localement par un conducteur polarisé placé dans ce plasma, la perturbation ne sera active que sur une distance de l'ordre de la longueur de Debye. Pour une pression de 1 Pa, la longueur de Debye est environ 10^{-2} cm .

II.1.2.4 Notion de potentiels

En dehors de toute perturbation, un plasma peut être considéré comme équipotentiel. On définit alors le potentiel plasma V_p comme le potentiel de référence pour toutes les espèces chargées du plasma. Lorsque l'on place une surface électriquement isolée dans un plasma, elle ne peut pas écouler de charges, ce qui explique pourquoi les électrons, dotés d'une vitesse

moyenne très supérieure à celle des ions, arrivent en premier à la surface de la cible et la chargent négativement par rapport au plasma. Le potentiel négatif qui en résulte perturbe les charges voisines, repoussant les électrons et attirant les ions positifs. Le flux d'électrons arrivant à la surface de la cible décroît jusqu'à compenser exactement le flux d'ions. La surface se fixe alors au potentiel flottant V_f négatif, qui dépend de la géométrie de la surface considérée (plane, cylindrique etc.). Néanmoins, on aura toujours $V_f < V_p$.

Notons que la chute de potentiel entre le plasma et la surface ainsi chargée se traduit par l'apparition d'une zone appauvrie en électrons appelée gaine ionique, dont l'épaisseur vaut quelques longueurs de Debye. La connaissance des valeurs du potentiel plasma et du potentiel flottant donne accès à l'énergie des ions qui arrivent sur la surface de la cible. En effet, les ions munis dans le plasma d'une énergie thermique faible (1 ou 2 eV), on peut considérer que leur énergie cinétique lors de l'impact sur la surface est celle acquise lors de la traversée de la gaine. Pour un gaz plasmagène Ar^+ , cette énergie notée E_{Ar^+} s'exprime alors telle que :

$$E_{Ar^+} = e(V_p - V_f). \quad (\text{eq. II.15})$$

II.1.2.5 Types de plasma

Pour amorcer et maintenir le plasma, il faut que les électrons soient soumis à un champ électrique continu ou alternatif. Actuellement les décharges en mode alternatif sont très largement utilisées car elles peuvent être amorcées plus aisément que les décharges continues et permettent de déposer des matériaux isolants sur des électrodes. Suivant la fréquence d'excitation du plasma et sa valeur par rapport aux fréquences plasma électronique f_{pe} et ionique f_{pi} caractéristiques du plasma, nous obtenons différents types de décharges. Dans un procédé de PVD, on retrouve usuellement deux types de décharges que l'on appelle décharge continue ou DC ($f = 0$) et décharge radiofréquence RF ($f_{pi} < f < f_{pe}$ avec $f = 13,56 \text{ MHz}$). Dans le cadre de cette étude, nous allons utiliser ce dernier mode de décharge radiofréquence à cause de l'emploi du matériau cible Ni_2MnGa qui ne permet pas d'amorcer facilement une décharge en courant continu.

II.1.2.6 Décharges radiofréquence

La fréquence la plus couramment utilisée pour ce genre de procédé est fixée de façon standard à $f = 13,56 \text{ MHz}$. À cette fréquence, seuls les électrons répondent au champ électrique instantané alors que les ions, à cause de leur inertie élevée, sont soumis à un

potentiel moyenné dans le temps. La puissance RF est couplée à la décharge à travers une capacité de blocage et aucune tension continue n'est appliquée à la cathode. On peut ainsi pulvériser une cible de matériau isolant et amorcer un plasma à faible pression ($P_{Ar} < 1 \text{ Pa}$). Le milieu compris entre l'anode et la cathode est donc soumis à des potentiels schématisés sur la figure suivante (fig. II.1).

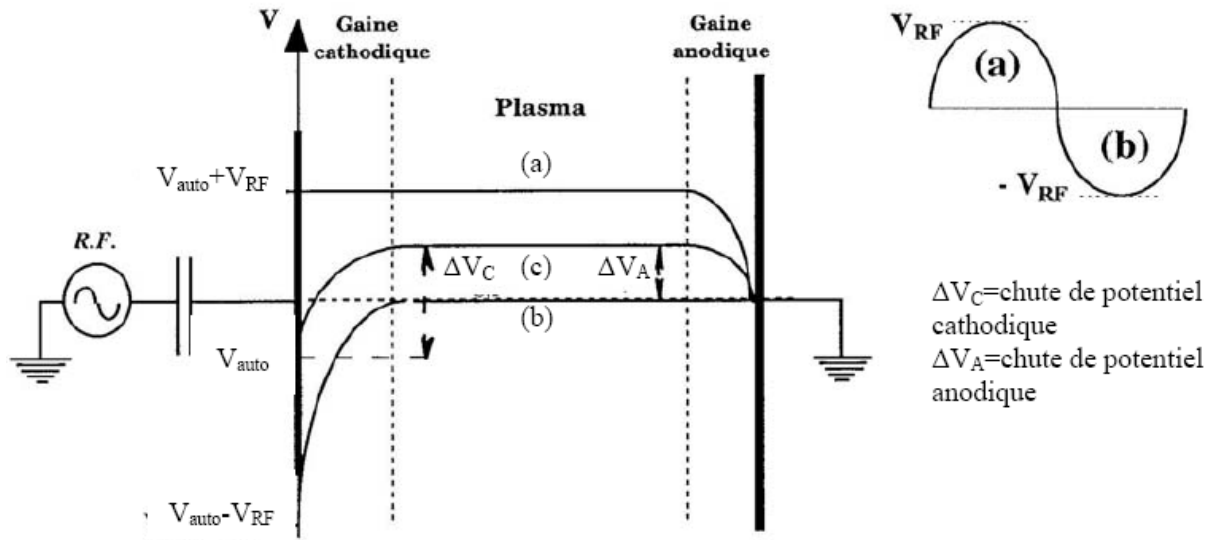


Figure II.1 : Oscillations des potentiels en décharge RF. Les lignes de potentiel représentent les valeurs extrêmes du potentiel « vu » par les électrons lors d'un cycle RF (a et b) et le potentiel moyenné dans le temps « vu » par les ions (c).

Lorsque l'on applique le signal RF à la cathode, une composante continue de tension négative dite d'auto-polarisation V_{auto} apparaît spontanément et assure la formation d'une gaine ionique et, par-là, le phénomène de pulvérisation cathodique. Il s'agit d'un potentiel flottant dont on explique l'origine de la manière suivante : lors de la demi-période positive du signal, un flux intense d'électrons est attiré par l'électrode, alors que pendant la demi-période négative, peu d'ions sont attirés (du fait de leur plus grande inertie). Puisqu'aucune charge ne peut s'écouler dans la capacité, le potentiel de surface de l'électrode se place à un potentiel moyen négatif par rapport au plasma. Ce potentiel d'auto-polarisation V_{auto} s'ajuste de façon à équilibrer les flux de charges positives et négatives sur une période afin que le courant moyen sur l'électrode soit nul. Alors que les ions ne sont sensibles qu'au potentiel d'auto-polarisation V_{auto} , les électrons plus mobiles suivent le signal instantané qui correspond à la somme de V_{auto} et du signal alternatif, soit :

$$V = V_{auto} + V_{RF} \sin(\omega_{RF} t). \quad (\text{eq. II.16})$$

En conséquence, les gaines cathodique et anodique oscillent selon la même pulsation ω_{RF} . La tension d'auto-polarisation peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$V_{auto} = -V_{RF} + \ln\left(\frac{2\pi e V_{RF}}{k_B T_e}\right). \quad (\text{eq. II.17})$$

Ainsi, la tension d'auto-polarisation est généralement du même ordre de grandeur que l'amplitude du signal alternatif. En pratique, la tension lue par le générateur RF soustraite du potentiel plasma exprime le potentiel des ions pulvérisés ou leur énergie exprimée en électronvolt (eq. II.15).

II.1.3 Effet magnétron

L'utilisation de l'effet magnétron s'est généralisée depuis une vingtaine d'années. Celui-ci est obtenu par la mise en place de pôles magnétiques derrière la cathode (fig. II.2). Les lignes de champ magnétique qui en résultent sont globalement parallèles au plan de la cible (donc perpendiculaires au champ électrique). L'action combinée du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique \vec{B}_0 permet de confiner les électrons (notamment les électrons secondaires émis par la cible lors du bombardement ionique) au voisinage de la cathode en leur imposant un déplacement d'ensemble dans la direction $\vec{E} \wedge \vec{B}_0$. La valeur du champ magnétique dans les procédés de pulvérisation est typiquement comprise entre 200 et 500 Gauss. Un confinement des électrons compatible avec les conditions de dépôt requises est obtenu lorsque la fréquence des collisions électron-neutre est très inférieure à la fréquence cyclotronique électronique définie par :

$$f_{ce} = \frac{eB_0}{2\pi m_e}. \quad (\text{eq. II.18})$$

Dans ce cas, l'électron effectue plusieurs girations cyclotroniques entre deux collisions, générant ainsi plus de paires électron-ion. La présence du champ magnétique, s'il n'affecte pas le coefficient de diffusion des électrons dans la direction parallèle à \vec{B}_0 , réduit de plusieurs ordres de grandeur leur mobilité dans la direction parallèle au champ électrique (normale à la surface de la cible). Les collisions sont le seul mécanisme qui permette aux électrons piégés de pouvoir diffuser au travers des lignes de champ magnétique. Ainsi l'effet magnétron engendre :

- une augmentation de la densité ionique aux alentours de la cible,
- une augmentation de la vitesse de dépôt,
- une réduction de la pression de travail,
- une réduction du bombardement électronique du substrat, et par là même, une diminution de son échauffement.

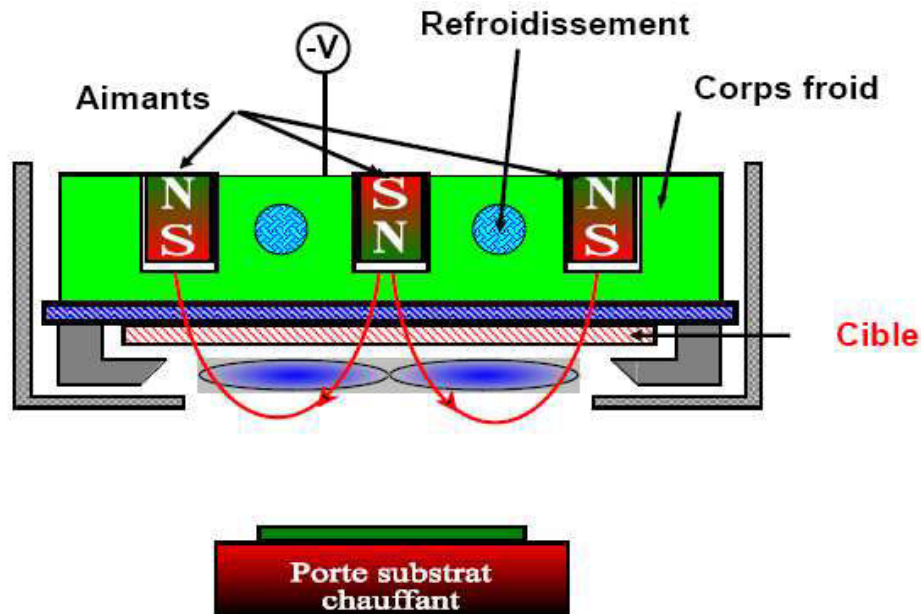


Figure II.2 : Schéma de fonctionnement d'un système cathode magnétron / porte substrat chauffant.

On en déduit que la pulvérisation d'un matériau magnétique nécessite quelques précautions d'ordre géométrique pour ne pas déséquilibrer l'effet du magnétron. Malgré ces considérations, il a été décidé d'utiliser un tel système pour son effet bénéfique sur la vitesse de pulvérisation.

II.1.4 Interactions ion/atome – surface

II.1.4.1 La pulvérisation : interaction ion-surface

Un ion positif va se neutraliser avant d'atteindre la surface, selon trois types de mécanismes : le processus Auger, l'échange de charge résonnant entre ion/surface et l'émission de photons. Le temps de séjour de l'ion à proximité de la surface étant très bref, le mécanisme d'émission de photons (durée 10^{-8} s) est très peu probable. La neutralisation de l'ion incident fait essentiellement intervenir les processus Auger et résonant avec émission

d'un électron secondaire. Ainsi, une fois neutralisée, l'interaction de l'ion avec le solide est identique à celle d'un élément neutre rapide.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique de type magnétron, les produits de réaction favorisés sont les électrons secondaires (rapides et nécessaires à l'auto-entretien de la décharge) et les atomes éjectés de la cible, dont une partie se condense sur le substrat pour former le film mince.

Au sein du plasma, les ions ont une énergie d'impact variant de quelques dizaines à quelques centaines d'électronvolts. La pulvérisation résulte alors du transfert de la quantité de mouvement de l'ion vers la cible. De manière générale, on distingue pour la pulvérisation trois régimes illustrés par la figure II.3. Dans le régime de collision simple, l'énergie transférée par l'ion incident ($E_{Ar^+} < 100 \text{ eV}$) est suffisante pour éjecter des atomes mais trop faible pour provoquer des collisions en cascade. Pour des énergies supérieures, typiquement comprises entre 100 et 1000 eV, nous sommes dans le régime de cascade linéaire, qui se caractérise par de multiples collisions, c'est le cas de la pulvérisation intervenant dans les dépôts de films minces en pulvérisation cathodique. Au-delà de $E_{Ar^+} = 1000 \text{ eV}$, la quantité de mouvement de l'ion incident est telle que tous les atomes de la zone voisine de l'impact sont en mouvement, ce qui crée un échauffement local : c'est le régime de pointes. Bien entendu, nous nous placerons en régime de cascade linéaire, seul propice à l'obtention efficace de nos films.

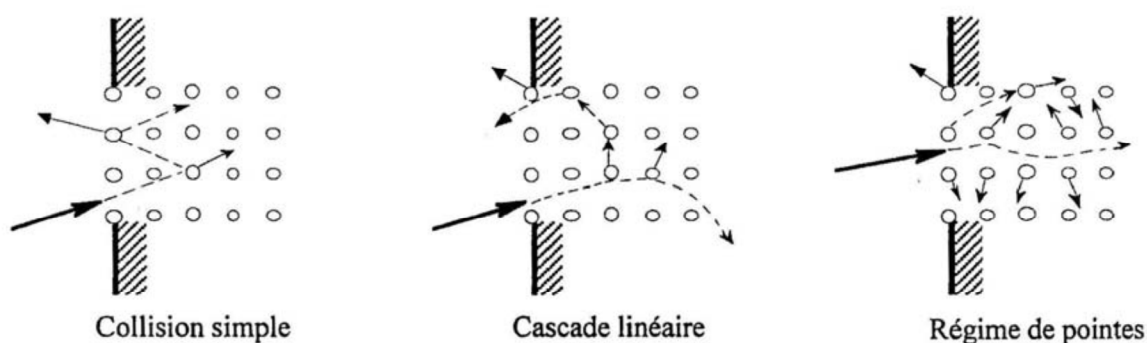


Figure II.3 : Schéma représentatif des régimes de collision en PVD.

II.1.4.2 Le rendement de pulvérisation

On définit le rendement de pulvérisation comme le nombre moyen d'atomes éjectés par l'impact d'un ion. Il dépend de la nature de l'ion, de son énergie et de la nature du matériau à pulvériser. Au préalable, il est nécessaire d'introduire le terme de seuil de pulvérisation, qui correspond à l'énergie minimale de l'ion projectile nécessaire pour arracher un atome de la

cible. Si l'énergie de l'ion incident est inférieure à ce seuil, typiquement autour de 20 eV avec l'argon, alors le rendement de pulvérisation vaut zéro. Dans le cas du régime de collision typiquement mis en jeu au sein d'un réacteur de dépôt, des développements mathématiques dus à Sigmund [38] permettent d'exprimer ce rendement de pulvérisation, noté S , par la formule :

$$S_{at/ion} = 3.56 \delta \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{S_n(\varepsilon)}{U_0} (\cos \theta_{ion})^{-g}, \quad (\text{eq. II.19})$$

avec M_1 : masse de l'ion incident, Z_1 : numéro atomique de l'ion incident, M_2 : masse de l'atome cible, Z_2 : numéro atomique de l'atome cible, U_0 : énergie de liaison d'un atome à la surface (eV), δ : grandeur sans dimension dépendant du rapport M_2/M_1 , g : exposant dépendant du rapport M_2/M_1 , $S_n(\varepsilon)$: énergie d'écrantation atomique, θ_{ion} : angle entre la trajectoire de l'ion et la normale à la surface de la cible (rendements de pulvérisation du Ni et du Mn en annexe 1 et 2).

Lorsque les atomes sont pulvérisés, ils ont une énergie de quelques eV. On peut aussi observer lors de la pulvérisation, le transfert de groupes d'atomes, de fractions de molécules ainsi que des ions positifs ou négatifs. La figure II.4 présente la fonction de distribution de l'énergie d'atomes de cuivre (Cu) pulvérisés par des ions krypton (Kr^+) de 80 à 1200 eV. On observe ainsi que, si le rendement de pulvérisation augmente avec l'énergie cinétique des ions, l'énergie moyenne des atomes pulvérisés est constante et la majorité des atomes présente une énergie de quelques eV. Il faut donc garder à l'esprit qu'une augmentation de la puissance RF ou DC appliquée à la cathode aura pour effet majeur d'augmenter la vitesse de dépôt, sans pour autant modifier l'énergie des espèces pulvérisées. Néanmoins, les atomes de grande énergie cinétique (quelques dizaines d'eV), situés dans la « queue » du profil de distribution d'énergie, voient leur concentration absolue augmenter fortement. Or, ces derniers peuvent jouer un rôle important dans le mécanisme de dépôt : leur énergie étant supérieure au seuil de pulvérisation de la plupart des matériaux, de tels atomes vont pulvériser le film en cours de dépôt. Cet effet peut être exploité à bon escient pour « nettoyer le dépôt » (par exemple pour re-pulvériser des atomes d'oxygène présents dans un dépôt métallique). Il peut également être néfaste si l'on dépose un film composé, car la re-pulvérisation interviendra de manière sélective : les atomes les plus faiblement liés sont les premiers pulvérisés et la stœchiométrie du film s'en trouvera un peu altérée.

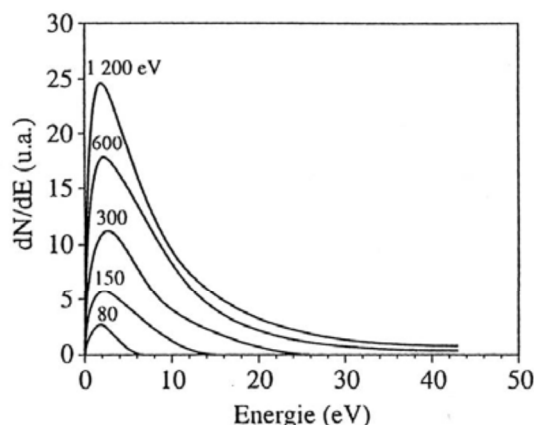


Figure II.4 : Distribution de l'énergie des atomes de Cu pulvérisés pour des ions (Kr^+) incidents possédant une énergie cinétique moyenne de 80 eV à 1200 eV [38].

Ce phénomène peut être observable lors de la pulvérisation d'un film composé. Nous prendrons la précaution de déposer nos films avec des énergies faibles (< 200 eV) afin de s'affranchir, le plus possible, de l'influence des queues de profil.

II.1.4.3 Le dépôt : interaction atome – surface

Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes pulvérisés vont se re-condenser au contact de la paroi et du substrat. L'énergie des atomes n'est pas constante mais on peut observer plusieurs phénomènes au niveau de la surface du substrat qui dépendent de la nature de l'atome et de l'état de la surface. Ainsi, on appelle collage le fait d'un atome arrivant à la surface du substrat et migrant pendant un certain temps sur celle-ci, passant d'un site d'adsorption à un autre, jusqu'à son association à un autre atome migrateur par nucléation pour former une paire stable. Le coefficient de collage est la proportion d'atomes incidents qui sont ainsi adsorbés. Or, le coefficient de collage de chaque élément est généralement spécifique, ce qui peut affecter la stœchiométrie du film déposé lorsqu'il s'agit de réaliser un film en alliage. Dans d'autres conditions, des espèces peuvent retourner dans la phase gazeuse par un processus de recombinaison de surface ou de rétrodiffusion, qui subvient respectivement, lorsque l'atome se lie chimiquement avec une espèce provenant de la surface pour former une molécule volatile ou lorsque l'atome subit une collision élastique sur la surface et retourne dans le plasma avec une énergie plus faible que celle dont il était muni initialement.

La croissance du film, initiée par la nucléation d'atomes qui forment des îlots (appelés clusters en anglais), se fait schématiquement selon trois modes illustrés sur la figure II.5. Dans les trois cas, les îlots coalescent, se rejoignant pour former un nouvel îlot occupant une surface plus petite que la somme originelle des deux, et tendre vers la continuité de la couche.

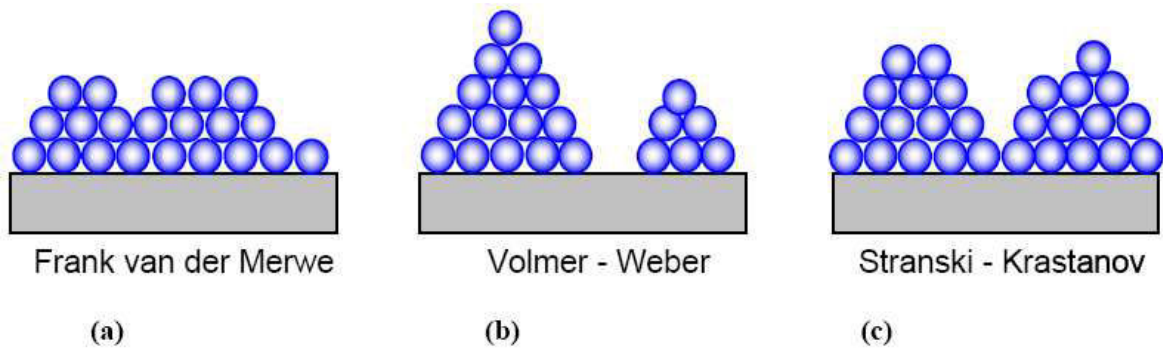


Figure II.5 : Il existe trois modes de croissances du film mince. Les atomes peuvent s'organiser (a) en monocouches, (b) en îlots ou (c) selon une structure hybride.

La pulvérisation cathodique permet d'avoir plusieurs degrés de liberté pour faire varier la vitesse de déposition des films typiquement de 1 à 100 nm/min . À des vitesses supérieures à 5 nm/min , une croissance avec une organisation en monocouches ne peut pas être envisagée. Dans le cadre de notre étude, les vitesses mesurées sont comprises entre 20 et 60 nm/min , la croissance suit alors le modèle de Stranski – Krastanov.

Nous venons d'exposer les différents paramètres considérés dans notre étude mais d'autres éléments pourraient également être décrits tels que l'influence de la température ou de la nature du substrat ou encore la distance inter-électrode. Cependant, nous avons énuméré les paramètres que nous considérons comme clef dans la perspective de la réalisation des couches de Ni_2MnGa . Nous allons maintenant présenter le bâti de pulvérisation utilisé lors de ces travaux.

II.1.5 Dispositif expérimental

Le système utilisé pour nos expériences est un ensemble Alliance Concept AC 450. Il est composé d'une partie pilotage et acquisition, et d'une partie enceinte, respectivement sur la gauche et la droite de la figure ci-dessous.



Figure II.6 : Photographie de l'ensemble Alliance Concept AC450 composé d'une partie pilotage et acquisition (à gauche) et du bâti de pulvérisation.

Le bâti de pulvérisation, relié à un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palette et d'une pompe turbo-moléculaire, est équipé de trois cathodes de type magnétron escamotables de diamètre 50 mm contenues dans un volume de 70 L (fig. II.7). Au centre de ce volume, on retrouve en position radiale deux porte-substrats, l'un refroidi à 20 °C et l'autre piloté en température par le biais d'un contrôleur Eurotherm. La flexibilité de cette interface permet, par exemple, de chauffer le substrat ou d'effectuer toute sorte de traitements thermiques jusqu'à des températures de 800 °C. L'enceinte est couplée à une pompe turbo-moléculaire par l'intermédiaire d'une vanne de laminage pilotable afin de commander la vitesse de pompage avant et pendant le dépôt. En fonction de son ouverture, le pompage peut varier de 0 à 300 $L.s^{-1}$ pour atteindre, en pleine ouverture, un vide limite de l'ordre de 10^{-7} mbar. Les gaz plasmagènes sont introduits par l'intermédiaire de 3 débitmètres massiques. Le contrôle de la pression totale en cours de dépôt est effectué par une jauge capacitive de type baratron. L'enceinte est équipée d'un sas autonome permettant ainsi l'introduction et la sortie des échantillons sans « casser » le vide dans le réacteur.

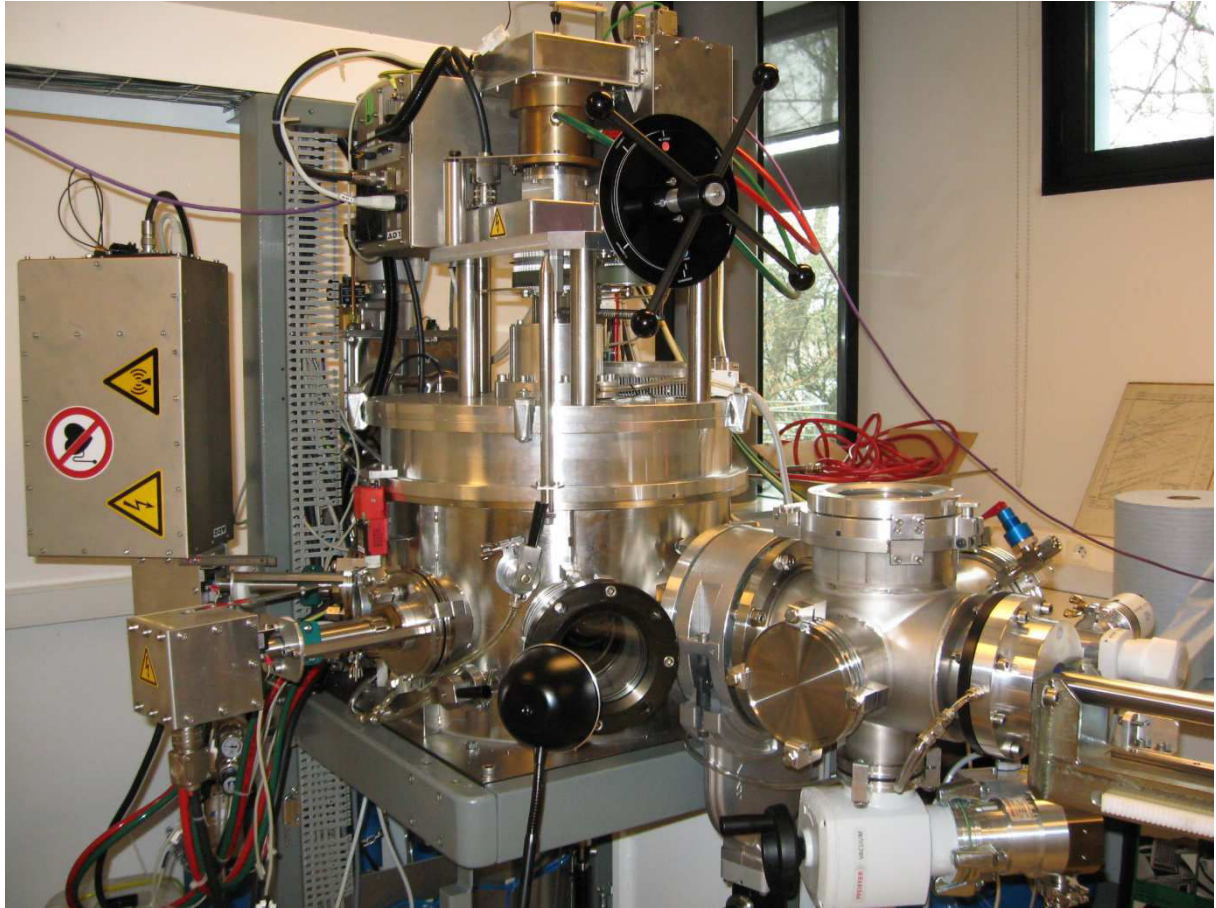


Figure II.7 : Photographie de l'enceinte de pulvérisation : au premier plan, on observe le sas d'introduction et en second plan, l'enceinte de pulvérisation.

L'armoire de pilotage et d'acquisition du bâti est munie de 4 générateurs de puissance : deux générateurs de tension continue (DC) et deux générateurs de tension en mode radiofréquence (RF) afin d'alimenter les cathodes et les porte-substrats. Elle est munie également de nombreuses interfaces pour contrôler l'intégralité des paramètres durant le procédé. Chacune de ces interfaces, telles que les afficheurs de pressions et de débits de gaz, est reliée à l'ordinateur dédié à l'acquisition et la visualisation des paramètres, ce qui procure un grand confort pour le contrôle et la reproductibilité des procédés (fig. II.8).

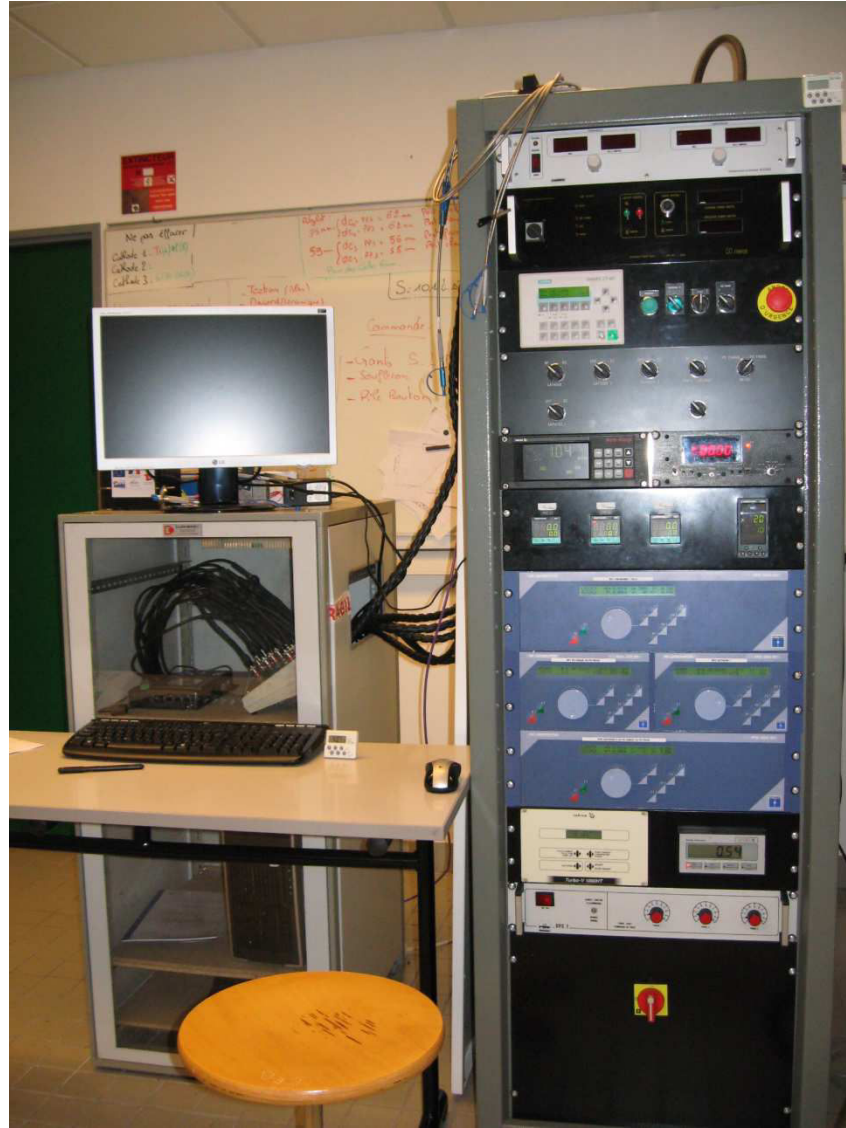


Figure II.8 : Photographie de l'armoire de pilotage et d'acquisition de l'enceinte PVD.

Après la présentation de ces équipements, nous allons nous attacher à décrire les outils nécessaires à la caractérisation des films élaborés, tant au niveau de leur composition et leur morphologie, que de leurs propriétés physiques et plus particulièrement celles leur conférant l'effet mémoire de forme.

II.2 Étude des propriétés chimiques et physiques

II.2.1 Profilomètre tactile

L'épaisseur des couches minces, de l'ordre du micron, est déterminée avec un profilomètre tactile. Les modèles Alpha-Step IQ et Dektak 3030 ont été utilisés pour mesurer des hauteurs de « marche » obtenues par l'intermédiaire d'un masquage physique.

Avant de déposer notre film, nous déposons une bande de scotch Kapton sur le substrat. Ce dernier est ensuite revêtu par la couche mince. Après retrait du masque, nous obtenons une « marche » mesurable avec le profilomètre. Pour qualifier une mesure, on effectue au minimum trois essais par zone de 1 mm afin de diminuer l'incertitude de l'expérience. Cette technique d'analyse tactile est basée sur l'analyse du déplacement d'un stylet (de masse et de forme calibrée) sur une surface. On en déduit qu'en fonction des propriétés mécaniques du matériau testé, le passage du stylet peut engendrer une modification de la hauteur de la marche. Il est donc nécessaire de se déplacer le long de la marche après chaque mesure pour s'affranchir de l'érosion de la couche pouvant subvenir lors de l'essai. En masquant une zone définie sur le substrat, on réalise une cartographie en épaisseur de la surface de l'échantillon. Cette dernière permet de déterminer la zone d'homogénéité « critique » en épaisseur, des films déposés.

II.2.2 Spectroscopie de fluorescence X

La composition chimique des films a été déterminée grâce à un appareil de mesure de fluorescence X. Le principe de cette méthode consiste à bombarder le matériau à caractériser par un rayonnement X et à analyser les rayons X réémis (dits secondaires) dont la longueur d'onde est représentative de la nature des éléments composant le film. Cette technique non destructive fait ainsi intervenir l'effet photoélectrique des éléments. Malgré une limitation en ce qui concerne la détection des éléments légers, cette technique d'analyse nous permet cependant d'obtenir une proportion des 3 éléments composant notre alliage ternaire Ni, Mn et Ga.

On rappelle que les couches couramment explorées en spectroscopie de fluorescence X sont les couches K (pour les analyseurs de composition, on utilise des photons peu énergétiques, on ne peut ainsi éjecter que des électrons des couches externes). La transition $L \rightarrow K$ est traditionnellement appelée $K\alpha$. Toute transition génère un photon fluorescent avec son énergie caractéristique. La longueur d'onde du photon est liée à son énergie par la constante de Planck (fig. II.9). Cette énergie caractéristique est fonction du numéro atomique Z . Ainsi l'étude de l'intensité du rayonnement fluorescent en fonction de l'énergie aussi appelée analyse dispersive en énergie permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Le spectre résultant est exprimé en nombre de coups comptés en fonction l'énergie en eV .

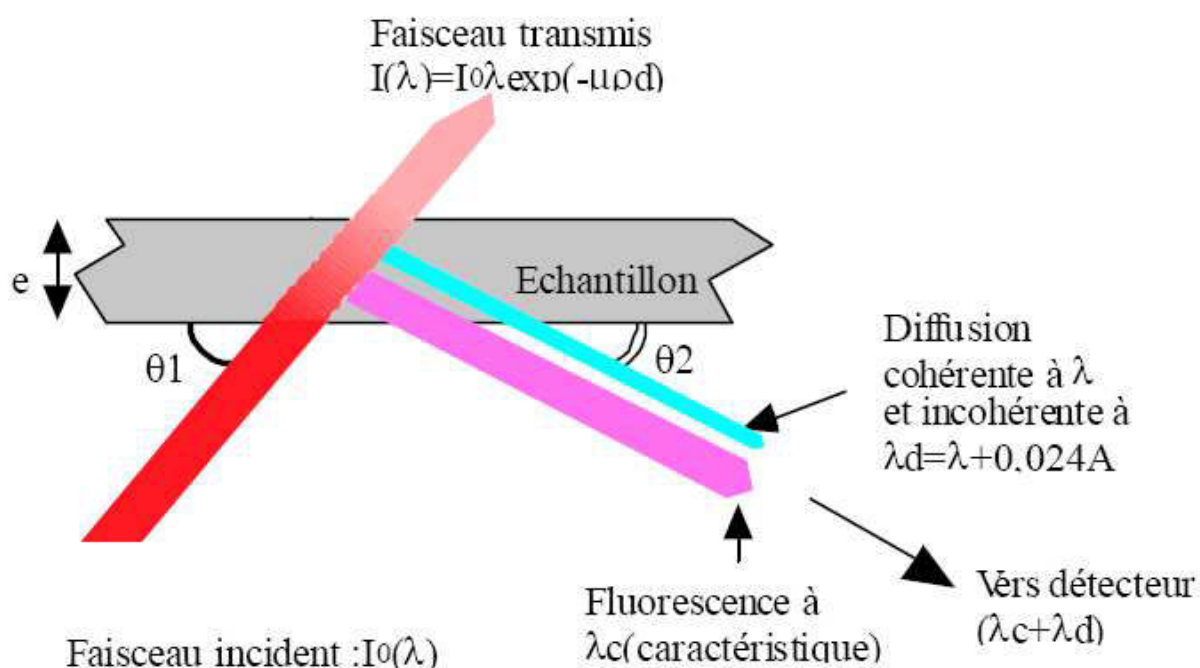


Figure II.9 : Absorption des rayons X par la matière.

Pour nos travaux, les analyses ont été réalisées dans le laboratoire UTINAM de Besançon sur un spectroscope FISCHERSCOPE® X-RAY XDAL. La haute tension et le courant utilisés pour générer le faisceau incident sont respectivement de 50 kV et de 128 μA . Cinq mesures ont été effectuées sur chaque échantillon caractérisé afin d'établir une cartographie de la composition. Cette caractérisation permet de déterminer l'homogénéité et la répétabilité de la composition et de vérifier, dans un second temps, la déviation pouvant intervenir en périphérie des échantillons.

II.2.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie RBS est une technique sensible et quantitative, particulièrement adaptée à l'étude des couches minces. Elle permet de déterminer, de manière précise, les concentrations des éléments et aussi celles d'éléments légers tels que le carbone, l'oxygène ou l'azote que l'on peut qualifier de contaminants dans le cadre de cette étude. Un faisceau d'ions accélérés rencontre la surface de l'échantillon et pénètre dans celui-ci sur une profondeur variable. Les interactions noyau-noyau engendrent une diffusion élastique de l'ion incident. L'analyse du spectre d'énergie de ce faisceau d'ions rétrodiffusés appelée spectroscopie RBS rend compte du taux de présence des éléments cités précédemment dans la composition du film. On comprend alors que cette technique puisse être utilisée pour établir des profils de concentration dans le volume avec une résolution de l'ordre du nanomètre selon l'analyseur utilisé.

On rappelle qu'il existe une relation simple liant l'énergie du projectile (E_0) et celle de l'ion diffusé (E_I) telle que : $E_I = k.E_0$. Le coefficient k est fonction de l'angle de diffusion et du rapport entre la masse du noyau-cible et celle de l'ion incident. E_I dépend de la masse du noyau-cible, soit de la nature de la cible.

Les analyses RBS ont été effectuées au Laboratoire d'Analyses par Réaction Nucléaire des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix à Namur (FUNDP). L'étude a été supervisée par le Professeur G. Terwagne.

Les échantillons ont été mesurés avec des particules α de 5,3 MeV pour déterminer les éléments les plus légers présents dans la couche. Un détecteur d'ions rétrodiffusés (BS) ainsi qu'un analyseur de rayons X (PIXE) sont disponibles dans la chambre, ce qui a permis une analyse complète des échantillons.

Le premier est utilisé pour la mesure de Si, O, C, Mn, Ni et Ga. Les particules α diffusées vers l'arrière sont analysées dans un détecteur PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) positionné à 170° du faisceau incident. Les sections efficaces de diffusion sur les éléments légers présentent des résonances dont l'intensité est nettement plus élevée que la section efficace de diffusion élastique. Dès lors, l'analyse quantitative des éléments légers devient possible. Les profils de concentration obtenus sont systématiquement comparés à des simulations de spectre afin de vérifier la fiabilité des résultats.

Le détecteur de rayons X (PIXE) est, quant à lui, placé à un angle de 135° par rapport au faisceau incident. L'utilisation de ce type de détecteur est particulièrement intéressante pour déterminer la concentration de l'argon (le gaz « plasma » dans notre application) dans le volume de la couche mince.

II.2.4 Spectroscopie d'énergie dispersive de photons X (EDS)

Cette technique d'analyse est fondée sur le même principe que l'analyse par fluorescence X décrite précédemment. Dans ce cas, le faisceau incident, l'échantillon et l'analyseur sont placés sous vide, permettant ainsi une détection optimale des photons réémis. L'interaction avec les éléments extérieurs est ainsi minimisée et permet de produire de plus grandes tensions d'accélération qu'en présence d'éléments polarisés. On peut alors sonder des transitions de niveaux énergétiques plus élevés qu'en analyse par fluorescence X et avec une plus grande résolution.

La spectroscopie EDS de nos films a été réalisée au Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM). L'appareil utilisé est un Princeton Gamma-Tech. Les mesures ont été effectuées dans un vide secondaire inférieur à 10^{-5} mbar avec un temps d'intégration de 60 s. Dans ces conditions, le faisceau incident généré par une tension de 15 kV et un courant de 0,6 nA est suffisant pour obtenir un facteur de corrélation proche de 1, synonyme d'une analyse fiable et précise. Chaque échantillon est soumis au moins trois fois au bombardement pour établir une cartographie en composition. On remarquera que la contribution du silicium est facilement différenciable, comparée à celles du Ni, du Mn et du Ga, ce qui s'avère particulièrement intéressant dans le cadre de l'étude sur les traitements thermiques.

II.2.5 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utile à toute caractérisation de matériaux cristallisés. Dans le domaine des couches minces, elle permet d'identifier à la fois

les phases cristallines présentes dans la couche, l'orientation et la taille des cristallites ainsi que leurs défauts structuraux.

Un faisceau incident est créé par une anticathode de cuivre qui émet un rayonnement composé d'un doublet CuK_{α} ($\lambda_{K\alpha1} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha2} = 1,54439 \text{ \AA}$) et d'une raie CuK_{β} ($\lambda_{K\beta1} = 1,392 \text{ \AA}$). Pour une meilleure lisibilité des diffractogrammes, un monochromateur au germanium ainsi que des masques de natures différentes permettent de filtrer la raie CuK_{β} et d'éliminer la contribution de la raie $CuK_{\alpha2}$. La position des pics de diffraction est régie par la loi de Bragg telle que :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda, \quad (\text{eq. II.20})$$

d_{hkl} étant la distance inter-réticulaire des plans (hkl), θ l'angle de diffraction, n l'ordre de la réflexion et λ la longueur d'onde.

Les analyses ont été réalisées en géométrie Bragg-Brentano, couramment nommé θ - 2θ , où θ vaut la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur. Ce mode permet la détermination des plans parallèles à la surface du film. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'Pert Pro muni d'un détecteur X'Celerator, installé au sein du Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (LMPC) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Ce détecteur de dernière génération procure l'avantage de supporter des grandes valeurs de saturation tout en préservant sa résolution grâce à un rapport signal/bruit faible, permettant de scanner une grande plage d'angles sans se soucier de la contribution du substrat en Si. Habituellement, les acquisitions doivent être stoppées à cause de la raie très intense du substrat. Dans notre étude, les substrats de Si font ressortir une harmonique de la raie du Si à $\theta = 69^\circ$. Ce type de détecteur peut être aussi considéré comme un multi-détecteur car il présente la particularité de pouvoir compter simultanément à différents angles (selon les paramètres expérimentaux employés), avec pour conséquence une réduction de la durée nécessaire pour balayer la plage d'angles souhaitée. Nous avons soumis la source radioactive à une tension de 45 kV avec une intensité de 35 mA. Les diffractogrammes ont été réalisés avec un pas de $0,008^\circ$ et un temps d'intégration de 100 s par pas. En routine, nous avons effectué des mesures à température ambiante sur l'intégralité des échantillons. En parallèle, la possibilité d'ajouter une chambre à température imposée, sous balayage de gaz, nous a permis de mesurer l'évolution de la structure des couches minces en fonction de la température et durant un traitement thermique. Ces analyses nous permettent de déterminer les températures caractéristiques et la durée du recuit minimale nécessaire à la transition de structure. On

rappelle que les propriétés d'AMF sont fondées sur un changement de structure cristallographique, on pourra alors établir un modèle en analogie aux résultats trouvés dans la littérature [39].

Les pics de diffraction discriminant la phase austénite de la phase martensite se situent dans une zone angulaire comprise entre $2\theta = 40^\circ$ et $2\theta = 50^\circ$. En regard des résultats de cette technique d'analyse, nous concentrerons nos efforts pour obtenir un pic de diffraction symétrique proche de $44,4^\circ$, synonyme de la présence d'un film monophasé de structure martensite. Les paramètres d'élaboration jouant un rôle majeur pour la réalisation de ces films types, nous ferons particulièrement attention à l'influence des contraintes mécaniques qui ont pour effet de modifier la taille de la maille cristalline et donc la position du pic de diffraction.

II.2.6 Microscopie électronique en transmission (MET)

L'analyse par MET a été réalisée au Centre Interdisciplinaire de Microscopie Électronique (CIME) de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en Suisse. Les microscopes Philips CM300 et CM30 nous ont permis d'obtenir des images à haute résolution, des photographies de diffraction sur des zones définies (comparables à des figures Laue obtenues en DRX) et des microanalyses de composition sur des zones d'une dizaine de nanomètres carré. Le MET est une technique de microscopie fondée sur un faisceau d'électrons « transmis » à travers un échantillon très mince. Il reprend les principes de l'interaction rayonnement/matière évoqués dans les paragraphes précédents. Pour traverser la matière, il est nécessaire que l'épaisseur de l'échantillon soit d'une dizaine de nanomètres et que le faisceau électronique incident, généré par un canon à électrons sous ultravide soit très énergétique. Le faisceau transmis est focalisé par des lentilles magnétiques pour reconstruire l'image si le faisceau est dirigé dans le plan image ou pour reconstruire un cliché de diffraction si l'on se place dans le plan focal du faisceau. Cette technologie rend accessible l'étude de l'échantillon selon des directions et des plans définis à des résolutions de l'ordre de la distance interatomique, permettant ainsi de caractériser les cristaux de manière précise. On utilise principalement deux modes de fonctionnement en mode image que l'on appelle champ clair et champ sombre. En champ clair, un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Dans ce cas, seuls les électrons non-diffractés formeront l'image sur l'écran. Les zones de

l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent donc en sombre. En l'absence d'échantillon, 100 % du faisceau est transmis et l'image apparaît claire. En champ sombre, on sélectionne un faisceau diffracté particulier pour composer l'image. L'image est alors formée uniquement par les électrons diffractés à l'angle correspondant à l'angle de diffraction résultant du faisceau sélectionné. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent donc en sombre. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre.

En parallèle, on peut réaliser une étude de composition chimique, le réacteur étant muni d'un analyseur en énergie dispersive (EDS). En utilisant un faisceau incident focalisé sur une petite échelle (10 nm), on a pu réaliser une étude de la composition chimique de la couche sur son épaisseur, de manière analogue à des profils de concentration que l'on pourrait obtenir par RBS. L'imagerie en simultanée permet de pointer des zones cristallines ou des zones préalablement sélectionnées.

On comprend que la préparation de l'échantillon requiert une attention particulière. Plusieurs méthodes ont été testées afin de choisir la plus efficace en termes de résultat et d'analyse.

La méthode du tripode (méthode Anderson/Benedict/Klepeis) a été mise en œuvre [40]. Elle consiste à amincir mécaniquement en coin une zone de l'échantillon jusqu'à réaliser une préparation ne nécessitant plus qu'un bref bombardement ionique pour être transparent aux électrons. Cette méthode permet une observation en coupe transverse. L'échantillon a d'abord été collé sous forme de sandwich, film contre film, avec une colle époxy Gatan® 1 (G1), avant d'être aminci. Durant le polissage, on s'aperçoit que le film s'est décollé du substrat mais est resté attaché à l'époxy.

La méthode du coin clivé dans laquelle l'échantillon est aminci mécaniquement à une épaisseur de 80 μm . Des carrés de 0,5x0,5 mm² sont ensuite clivés et collés sur un support. Les images des films nous montrent une fragmentation des bords de la couche causée par l'amincissement mécanique et par la longueur du bombardement ionique nécessaire pour obtenir une transmission compatible avec le principe de mesure.

La compression par barreau de titane a également été testée. Deux fines lames sont compressées l'une contre l'autre par deux barreaux de titane. Le tout est enrobé de colle Gatan® 1 (G1) puis aminci dans un premier temps mécaniquement à une épaisseur de 30 μm et enfin soumis à un bombardement ionique. On obtient les mêmes résultats que par la méthode du coin clivé avec des images peu exploitables.

Finalement, la méthode retenue consiste en une préparation par ultra-microtomie : le film est libéré du substrat puis enrobé dans de l'époxy EPON 812. Des tranches d'environ 80 nm d'épaisseur sont coupées par ultra-microtomie. Les films ainsi obtenus ont été déposés sur une grille de cuivre de 400 *mailles* (unité de mesure de taille d'un tamis, ici 37 μm).

Cette technique de microscopie haute résolution (échelle atomique) nous permet de vérifier si la couche a une microstructure granulaire ou colonnaire. À plus fort grossissement, on cherchera à observer des arrangements périodiques de maille de martensite. Enfin, l'étude sur la composition chimique de la couche en fonction de son épaisseur qualifiera l'homogénéité du film.

II.3 Essai mécanique

II.3.1 Nano-indentation

La dureté est définie par la résistance d'un matériau à la pénétration par un matériau plus dur tel que le diamant. La résistance à la déformation plastique s'exprime par une grandeur notée H qui dépend du rapport entre la force appliquée P_{max} et la surface projetée dans le plan perpendiculaire à la direction de l'indenteur de l'emprunte résiduelle [41] telle que :

$$H = \frac{P_{max}}{A} . \quad (\text{eq. II.21})$$

Les champs de déformation élasto-plastique de l'indenteur couvre de 10 à 15 fois la profondeur d'indentation en fonction des matériaux utilisés (modèle de Bückle) [42]. Pour déterminer la dureté et le module d'Young intrinsèque de nos films, il est donc nécessaire en première approximation que la pénétration de l'indenteur ne dépasse pas 10 % de l'épaisseur du film afin de s'affranchir de l'influence du substrat en silicium. Les essais ont donc été réalisés sur un appareil de nano-indentation qui permet de travailler avec des charges de quelques dizaines de μN au mN . À partir de cycles de chargement-déchargement (quasi-statique ou dynamique) lors desquels on mesure en continu la commande de force appliquée à l'indenteur en fonction de la profondeur de pénétration, on peut remonter à la dureté H et au module d'Young E grâce à la méthode d'Oliver et Pharr [41].

Pour les matériaux anisotropes, le module mesuré par nano-indentation est une grandeur complexe fonction de l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et l'orientation cristallographique ou la texture de l'échantillon. On l'exprime sous la forme d'un modèle réduit noté $M_{<hkl>}$. Dans la littérature, on retrouve son expression sous la forme suivante [43] :

$$M_{<hkl>} = 16\pi^2 \left[\int_0^{2\pi} \alpha_m \beta_{km}^{-1}(\gamma) \alpha_k d\gamma \right]^{-1} , \quad (\text{eq. II.22})$$

où γ définit l'angle par rapport au plan de surface et $\beta_{km}(\gamma)$ une matrice qui dépend des coefficients d'élasticité C_{ij} du matériau étudié et de γ .

Cette expression ne peut pas être résolue de manière analytique. Dans le cas isotrope, seules deux constantes élastiques sont nécessaires, le module d'Young E et le coefficient de poisson ν , une solution analytique approchée est proposée par Oliver et Pharr [41]. Pour cela, il est nécessaire d'introduire plusieurs fonctions que nous allons brièvement définir. $M_{<hkl>}$ intervient dans le calcul du module d'Young réduit du système indenteur-revêtement M_r qui dépend aussi de ν_{ind} et E_{ind} , respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young propres à l'indenteur.

$$\frac{1}{M_r} = \frac{1}{M_{<hkl>}} + \frac{(1 - \nu_{ind}^2)}{E_{ind}}, \quad (\text{eq. II.23})$$

soit

$$M_{<hkl>} = \left[\frac{1}{M_r} - \frac{(1 - \nu_{ind}^2)}{E_{ind}} \right]^{-1}. \quad (\text{eq. II.24})$$

La rigidité de contact entre l'indenteur et le matériau, c'est-à-dire la raideur à la décharge S est donnée par la pente de la courbe de déchargement $P(h)$ à la profondeur maximale d'indentation h . Elle s'exprime en fonction de M_r , de l'aire projetée de l'indentation A et d'un coefficient β fonction de la géométrie de l'indenteur utilisé :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \cdot M_r \cdot \frac{2\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{eq. II.25})$$

soit

$$M_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \cdot \frac{dP}{dh}. \quad (\text{eq. II.26})$$

Par des considérations purement géométriques, A est liée à la profondeur résiduelle de pénétration, h_C par une fonction de forme telle que $A = f(h_C)$. Dans notre étude, on utilise un indenteur Berkovich dont la fonction de forme est connue et le terme h_C est défini comme la résultante de la différence entre la profondeur de pénétration totale h et le retour élastique noté h_s [44], soit :

$$h_C = h - h_s, \quad (\text{eq. II.27})$$

avec

$$A(h_C) = 24.5h_C^2 + \sum_{n=1}^4 (a_n h_c^{1/n}). \quad (\text{eq. II.28})$$

La valeur de h_s dépend de la géométrie de l'indenteur et par comparaison avec un indenteur conique, on introduit le coefficient ε qui vaut 0,72 pour une pointe Berkovich [45]. On définit h_s tel que :

$$h_s = \varepsilon \frac{P}{S}. \quad (\text{eq. II.29})$$

À partir de l'équation II.27, on peut donc écrire :
$$h_c = h - \varepsilon \cdot \frac{P}{S}. \quad (\text{eq. II.30})$$

En utilisant l'équation II.24 et en injectant le terme M_r (II.26), l'expression du module d'indentation réduit peut donc être exprimée de la façon suivante :

$$M_{\langle hkl \rangle} = \left[\left(\frac{2\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{dh}{dP} \right) - \left(\frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right) \right]^{-1}, \quad (\text{eq. II.31})$$

avec A et h les termes décrits ci-dessus et $\beta = 0,34$ pour une pointe Berkovich.

Dans la littérature, quelques auteurs ont proposé des solutions approchées à partir de simulations numériques d'indentation. Vlassak et Nix proposent une solution pour des cristaux de symétrie cubique. $M_{\langle hkl \rangle}$ s'exprime en fonction du module d'Young isotrope réduit, tel que [46] :

$$M_{\langle hkl \rangle} = \beta_{(hkl)} \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)_{isotr}, \quad (\text{eq. II.32})$$

avec
$$\beta_{(hkl)} = a + c(f_{ani} - f_0)^n \quad (\text{eq. II.33})$$

et
$$f_{ani} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (\text{eq. II.34})$$

Les coefficients a , c , f_0 et n sont tabulés pour les trois orientations $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ et dépendent du coefficient de Poisson $\nu_{\langle 100 \rangle}$ et de l'orientation $\langle hkl \rangle$. f_{ani} est le coefficient d'anisotropie cubique. Cette formulation du module d'indentation réduit a été vérifiée sur des cristaux comme le CuZn, Cu, Al, W et Ni ($f_{ani} = 2,44$) [45].

Dans le cas de matériaux isotropes ($f_{ani} = 1$), le coefficient $\beta_{\langle hkl \rangle}$ se réduit à l'unité et selon la formulation reportée précédemment (eq. II.32 & eq. II.24), on obtient alors :

$$M_{\langle hkl \rangle} = \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)_{isotr} \quad (\text{eq. II.35})$$

soit
$$\left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)_{isotr} = \left(\frac{1}{M_r} - \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right)^{-1}. \quad (\text{eq. II.36})$$

Les calculs de dureté H_b sont déterminés à partir de l'équation :

$$H_{b<hkl>} = \frac{P}{A}. \quad (\text{eq. II.37})$$

Les essais ont été réalisés sur un nano-indenteur II^S de marque Nano-Instrument selon la méthode dynamique de mesure de rigidité en contrainte (Contact Stiffness Measurement CSM). Durant la pénétration de l'indenteur, la pointe Berkovich utilisée vibre à une fréquence de 45 Hz avec une amplitude de 1 nm. Ceci permet de quantifier le module d'indentation réduit $M_{<hkl>}$ et la dureté réduite $H_{B<hkl>}$. [47]

Chaque film est indenté 15 fois en deux endroits différents de la surface, la profondeur d'indentation maximale h est de 300 nm et l'espacement entre les indents d'une même série est de 50 μm . La surface utile de mesure est ainsi de 200×200 mm^2 . Au cours de chaque série, la vitesse de pénétration est augmentée graduellement de 1 nm.s^{-1} à 8 nm.s^{-1} . En parallèle, on a appliqué le même protocole sur un monocristal de Ni_2MnGa massif de même nature et orienté $<100>$ afin de comparer les résultats obtenus. Notre but sera d'obtenir des films de propriétés aussi proches que possible du matériau massif jouant ici le rôle de référence.

II.3.2 Les contraintes dans le film

Le processus de dépôt par pulvérisation cathodique engendre des contraintes résiduelles au sein du film. L'état total des contraintes du bilame couche/substrat dépend de la contamination du film par les impuretés, de la présence de défauts (lacunes, dislocation, etc.) ainsi que de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat. L'expression des contraintes totales σ_{tot} peut se diviser selon 3 composantes, respectivement les contraintes internes intrinsèques σ_{int} , les contraintes externes σ_{ext} éventuellement appliquées par une charge et les contraintes d'origine thermique σ_{th} dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le film et le substrat. On obtient alors l'équation suivante [47] :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{int} + \sigma_{ext} + \sigma_{th}. \quad (\text{eq. II.38})$$

On peut exprimer les contraintes thermiques σ_{th} à partir des propriétés et des paramètres d'élaboration du matériau, soit :

$$\sigma_{th} = E_f \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot (T_d - T_M), \quad (\text{eq. II.39})$$

E_f étant le module d'Young du film, α_f et α_s les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat et T_d et T_M les températures pendant le dépôt et lors de la mesure.

Les contraintes intrinsèques engendrées lors de la croissance du film σ_{int} sont liées exclusivement aux conditions inhérentes au processus de synthèse du film [48, 49].

Les contraintes sont de nature soit extensive, soit compressive comme illustré sur la figure suivante [50].

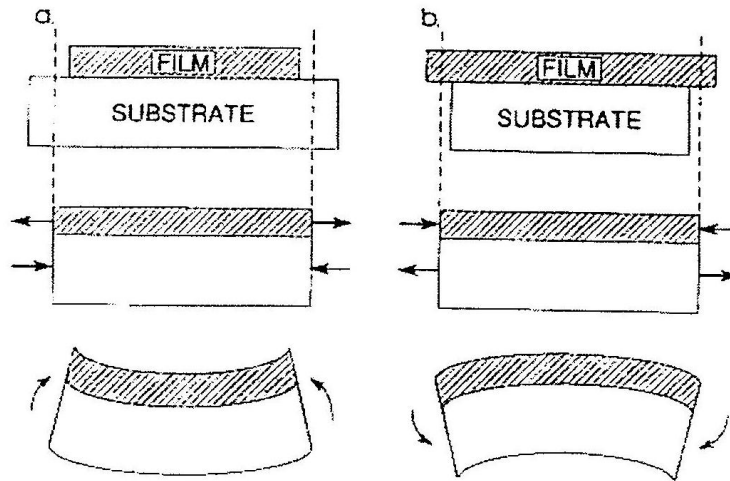


Figure II.10 : Les 2 types de contraintes existant au sein de films : (a) film en tension et (b) film en compression.

À partir de la mesure du rayon de courbure du système film-substrat, on peut remonter à la valeur de la contrainte totale en appliquant le modèle de Stoney [51], modifié afin de s'affranchir des hypothèses simplificatrices de ce modèle.

Pour quantifier les contraintes de manière précise, les ingénieurs de la salle blanche de l'Institut FEMTO-ST nous ont préparé des supports sous forme de poutres encastrées-libres en Si. Chaque support est composé de 6 poutres de 0,5 mm de largeur et de différentes longueurs comprises entre 1 mm et 4 mm. Les déflexions des poutres par rapport à la hauteur d'encastrement sont mesurées avec un microscope optique. Les épaisseurs caractéristiques des poutres de Si sont, quant à elles, déterminées à partir de l'étude en coupe de l'échantillon par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB). Les épaisseurs relevées varient de 10 à 15 μm . Chaque réseau de poutres présente une épaisseur différente. Ceci est en partie dû à la méthode de fabrication des poutres. En effet, celles-ci sont réalisées par attaque chimique, ce qui ne permet pas de maîtriser de manière précise leurs épaisseurs. En conséquence, toutes les épaisseurs de poutres ont été préalablement mesurées, cette information étant nécessaire pour la mise en œuvre du modèle de Stoney modifié.

Pour remonter aux valeurs de contraintes, on a utilisé le modèle de Stoney modifié [52, 53, 54] pour corrélérer les paramètres avec le dimensionnement des poutres de Si et la nature des films. On retrouve ainsi dans la littérature, l'expression de la déflexion δ_m à une distance L de l'encastrement de la poutre, sous la forme :

$$\delta_m = \frac{3(1-\nu)E_s e_s^2 - E_f e_f^2}{E_q e_{eq}^2 E_s e_s + E_f e_f} L^2 \sigma_0, \quad (\text{eq. II.40})$$

avec l'expression des contraintes globales : $\sigma_0 = \frac{\sigma_f e_f + \sigma_s e_s}{e_{eq}} \cong \frac{\sigma_f e_f}{e_s + e_f}$, (eq. II.41)

avec E_s , E_f , e_s , e_f et σ_s , σ_f respectivement les modules d'Young, les épaisseurs et les contraintes du substrat (s) et du film (f). L représente la distance à partir de l'encastrement où est mesurée la déflexion δ_m et ν le coefficient de Poisson considéré comme égal pour les deux matériaux.

Le terme e_{eq} est égal à la somme de e_s et e_f alors que le terme E_{eq} est défini comme :

$$E_{eq} = \frac{E_f^2 e_f^4 + E_s^2 e_s^4 + 2E_s E_f e_s e_f (2e_s^2 + 2e_f^2 + 3e_s e_f)}{(E_s e_s + E_f e_f) e_{eq}^3}. \quad (\text{eq. II.42})$$

En développant au premier ordre l'expression de la déflexion de la poutre (eq. II.40 & eq. II.41), on obtient une expression de l'équation de Stoney modifiée :

$$\sigma_f = \frac{E_s e_s^2 \delta_m}{3(1-\nu) e_f L^2} \left(1 + 4 \underbrace{\frac{E_f e_f}{E_s e_s}}_A + \mathcal{E}(0) \right). \quad (\text{eq II.43})$$

Notons que cette expression est aussi en accord avec celle établie par Röhl [53]. On remarque que le modèle de Stoney, premier terme de l'équation II.43, introduit une sous-estimation de la contrainte non négligeable puisque le terme A est compris entre 0,13 et 0,25 dans nos expériences.

La mesure et l'interprétation de la forme du film libéré de son substrat permettent de déterminer le gradient de contrainte et son sens, exprimé sous la forme :

$$\frac{\Delta \sigma_f}{\Delta z} = \frac{1}{R} \frac{E_f}{1-\nu_f}, \quad (\text{eq. II.44})$$

avec R le rayon de courbure du film libéré. Nous nous efforcerons bien entendu d'amener ce rayon de courbure à une valeur aussi grande que possible afin d'obtenir des films plans.

II.3.3 Déflexion sous champ magnétique

Dans la perspective de la réalisation d'un micro-actionneur, il est nécessaire de caractériser la réponse magnétique des couches minces. Pour cela, nous avons mis en œuvre une technique permettant de mesurer les déflexions de poutre de bimorphes Si/film sous l'influence d'un champ magnétique. Les déflexions des poutres encastées-libres sont mesurées de manière optique : un faisceau émis par un appareil 2032 RX est focalisé sur l'extrémité de la poutre et le déplacement du faisceau réfléchi est analysé grâce à un capteur MTI 2000 Fotonic sensor. Le système est alors positionné de manière précise entre les entrefers d'un électro-aimant BRUCKER B-E 20 alimenté par un générateur BLMP5 90/30 UCM2. Ce dernier permet de faire varier le champ magnétique qui est mesuré par une sonde à effet Hall BELL 6010. Les mesures ont été effectuées en appliquant un champ magnétique parallèlement et perpendiculairement à l'axe long de la poutre, ce qui permet de déterminer l'anisotropie magnétique des couches.

On obtient alors des courbes de déflexion sous champ magnétique du bimorphe Si/Ni₂MnGa. Des tests ont également été réalisés sur des films libérés, dans cet état l'enroulement des films due au gradient de contrainte interne ne nous a pas permis d'obtenir des résultats exploitables. Une approche qualitative a toutefois pu être réalisée en appliquant un champ magnétique grâce à un aimant permanent dont le champ est estimé à 0,2 MA.m⁻¹.

L'expression de la déflexion sous champ magnétique λ_f , exprimée en ppm, est obtenue à partir des déflexions δ_m mesurées en bout de poutre. Pour cela, on utilise la même formulation de l'équation de Stoney modifiée, décrite dans le paragraphe précédent (eq. II.43), en intégrant la contribution du champ magnétique. On obtient alors l'équation suivante :

$$\lambda_f = \frac{1}{3} \frac{E_s}{E_f} \left(\frac{1+\nu_f}{1-\nu_s} \right) \frac{e_s^2 \delta_m}{e_f L^2} \left(1 + 4 \frac{E_f e_f}{E_s e_s} + \varepsilon(0) \right). \quad (\text{eq. II.45})$$

Dans cette équation λ_f est le terme généralisé de la déflexion sous champ magnétique. On notera que le module E_f du film intervient au dénominateur, λ_f est donc très dépendant de cette valeur qui *a priori* est mal connue. Ce modèle a été qualifié par Chernenko [55].

II.3.4 Mesure d'aimantation

Pour tout matériau magnétique, il est intéressant de caractériser la nature de ses propriétés telles que le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme et son anti-ferromagnétisme. La difficulté d'une telle caractérisation sur des couches minces est liée au faible volume de matière accessible ainsi qu'à la taille des grains de matière constituant le film. Pour surmonter ces obstacles, une technique de mesure précise appelée Vibrating Sample Magnetometer (VSM) a été utilisée. Elle permet de mesurer l'aimantation des films sous un champ magnétique variable. À partir des courbes d'aimantation ainsi produites, on peut déterminer le champ coercitif, la susceptibilité ainsi que l'aimantation rémanente spécifique du film.

Pour mesurer l'aimantation, on place l'échantillon soumis à un moment vibratoire par l'intermédiaire d'un transducteur piézoélectrique, dans un électro-aimant. Les détecteurs placés dans le proche environnement de l'échantillon mesurent la variation de son moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué. L'analyse de la déviation du signal induit par le détecteur et de celui du transducteur piézoélectrique conduit à la variation de l'aimantation du matériau.

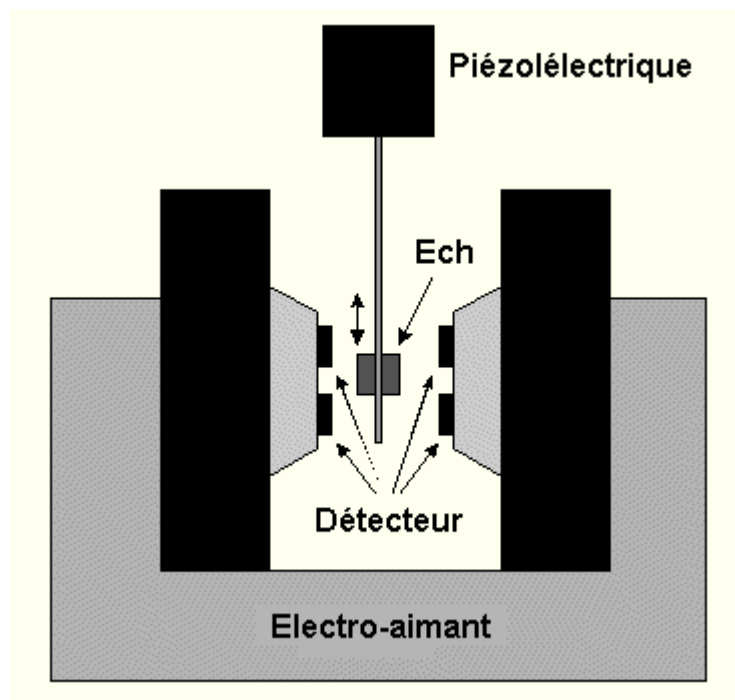


Figure II.11 : Schéma représentant le fonctionnement d'un VSM.

Les mesures effectuées sur nos couches minces ont été réalisées sur un VSM au Laboratoire Louis Néel (INP Grenoble), la gamme de mesure étant comprise entre -8 T et 8 T . Le comportement sous champ magnétique nous permet de sélectionner les conditions d'élaboration nécessaires à l'obtention de films aux propriétés fonctionnelles. L'appareillage utilisé est équipé d'un contrôle en température permettant de balayer des températures comprises entre $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il permet ainsi d'observer sous champ constant les changements de comportement magnétique en fonction de la température, synonyme dans notre cas de transition de structure.

II.4 Propriétés fonctionnelles des films

II.4.1 Analyse calorimétrique différentielle

Habituellement, l'analyse par calorimétrie différentielle (ou Differential Scanning Calorimetry, DSC) permet de mesurer le flux de chaleur et donne accès aux énergies de transformation. Les grandeurs thermodynamiques obtenues sont l'enthalpie, la chaleur spécifique et la capacité calorifique qui permettent d'accéder à d'autres valeurs comme l'entropie et l'énergie interne. Dans notre étude, on s'intéressera plus particulièrement à la détermination de la température et de l'énergie de transformation des films.

La méthode DSC est une technique pour laquelle la différence de température entre un échantillon témoin passif et un échantillon actif est mesurée en fonction de la température. On utilise pour ceci des creusets en platine soumis à un même programme de température. On obtient alors une information énergétique qui nous renseigne sur l'influence du milieu environnant avec l'échantillon mais aussi sur ses transformations structurales internes. Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, un faible écart de température ($< 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$) et régulier constitue la ligne de base de la mesure. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une certaine quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps. La température de l'échantillon est enregistrée simultanément ce qui permet, par exemple, de remonter à la température de transformation du phénomène.

Ce type de mesure est difficile à mettre en œuvre sur des couches minces et nécessite des précautions particulières lors de sa préparation compte tenu des faibles variations d'énergie que peuvent produire des masses de l'ordre du *mg*. Afin de mesurer les propriétés propres à la couche et annihiler tout processus de diffusion entre le Si et l'alliage de Ni_2MnGa , les films ont été libérés du substrat. En effet, l'étude des diagrammes de phase nous permet d'observer la possibilité de formation d'amalgame Ni-Si. Les films sont ensuite introduits dans des creusets en Pt de $150\text{ }\mu\text{L}$ afin de pouvoir travailler à très haute température. Ces creusets sont préalablement chauffés à une température de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour détruire toutes les

impuretés. Des cycles sont répétés jusqu'à l'obtention d'une ligne de base avec le moins d'artefacts possible.

L'appareil utilisé est un Mettler Toledo DSC 821. Les mesures ont été réalisées sous balayage d'argon à 60 *mL/min* pour éviter tout phénomène d'oxydation. L'interprétation des résultats a été réalisée par le logiciel STAR qui nous permet de corriger le signal en fonction de la nature du creuset et du gaz de balayage. À partir des courbes de DSC, nous avons pu déterminer la température de transformation martensitique, la durée et la température de recuit nécessaire à l'obtention d'un alliage de Ni_2MnGa aux propriétés thermo-magneto-mécaniques conformes à nos attentes.

II.4.2 Analyse par thermogravimétrie sous champ magnétique

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ceux-ci sont soumis à des conditions d'environnement diverses, telles qu'un changement de température, un changement de température, etc. La thermogravimétrie est fondée sur un pesage de la masse de l'échantillon. La thermo-balance permet de porter l'échantillon à des températures définies tout en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose alors de 3 variables : la masse, le temps et la température. Habituellement, on trace les courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cadre de notre étude, nous avons soumis le creuset échantillon à un champ magnétique permanent positionné en dessous de la nacelle. Le film ferromagnétique est ainsi attiré par l'aimant et possède donc un poids donné. Lorsque la température dépasse la température de Curie propre à la couche, le film n'est plus attiré par l'aimant et voit donc son poids diminuer. L'analyse de la courbe de variation de poids en fonction de la température nous permet de remonter à la température de Curie de l'échantillon.

Les mesures ont été réalisées grâce à un appareil de thermogravimétrie TA instrument TGA Q50. Pour cela, des couches ont été libérées de leur substrat afin de mesurer la température de Curie intrinsèque au matériau. Dans le chapitre V, nous discuterons de façon plus détaillée de l'influence des contraintes mécaniques induites par le substrat sur les températures remarquables.

Conclusion

Dans ce second chapitre, les techniques d'élaboration mises en œuvre au cours de cette étude ont été présentées. Nous avons introduit les outils technologiques de réalisation des couches minces en insistant sur l'impact des paramètres de dépôt sur les qualités et propriétés des films. Il en ressort que l'élaboration de ce type de matériau passe par la maîtrise de paramètres comme l'ionisation du gaz plasmagène ou les traitements thermiques qui affectent directement la nature du film. Nous avons donc été en mesure de choisir des modes et conditions de dépôt permettant de favoriser au maximum l'obtention de couches conformes à nos attentes en termes de morphologie et de comportement thermo-magnéto-mécanique. Dans cette perspective, l'emploi d'une décharge RF a été choisi afin de pulvériser le matériau cible. Des limitations en termes de pression et puissance de travail ont été introduites et la maîtrise de l'influence des traitements thermiques se révèle être un paramètre clef de l'étude.

Nous avons également montré l'existence d'un panel complet de méthodes de caractérisation nécessaires à la qualification de nos couches. Compte tenu du nombre de paramètres à caractériser, nous avons dû recourir à des techniques faisant intervenir des principes physiques très différents, certains relevant de la physique quantique et d'autres plus conformes aux pratiques courantes de la thermodynamique. Il ressort de ce passage en revue que certains moyens d'analyses actuels, tels que décrit dans l'état de l'art, ne nous permettent pas de caractériser les films au niveau de précision que nous recherchions. La mise en œuvre de nouveaux moyens d'analyse fut un enjeu particulier tout au long de la thèse qui nous a poussé à diversifier les méthodes, à les corrélérer et à les recouper pour parfaire notre connaissance des propriétés de nos films.

Chapitre III

Élaboration des films minces de Ni_2MnGa

Introduction

Depuis quelques années, plusieurs équipes de recherche élaborent des films minces de Ni_2MnGa . Des investigations sur des études de faisabilité par PVD ont été menées principalement par M. Kohl et V.A. Chernenko [18, 23, 55]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les paramètres d'élaboration et la nature des substrats influent sur les propriétés des films. Dans ce chapitre, on se propose de faire une revue des différents paramètres que nous avons étudiés au cours de nos travaux dans le but d'optimiser la qualité des couches déposées et leurs caractéristiques physiques. Après avoir présenté les cibles et les substrats utilisés, les paramètres d'élaboration durant le dépôt seront abordés. En dernière partie, on présentera brièvement les différents types de traitements thermiques ainsi que les essais de gravure qui ont été réalisés.

III.1 Cibles

III.1.1 Nature et composition de la cible

Les cibles de Ni_2MnGa sont préparées et commercialisées par Kurt J. Lesker (<http://www.lesker.com>). Les éléments constituant la cible sont frittés puis pressés à chaud afin d'obtenir une cible de 50,8 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. Les analyses de composition du fabricant révèlent une pureté de 99,98 % pour chacun des éléments, ces dernières étant vérifiées dans un second temps par microanalyse au MEB. Les mesures révèlent la stœchiométrie suivante : Ni 50 %_{at}, Mn 25 %_{at} et Ga 25 %_{at} (%_{at} représente le pourcentage atomique de l'élément en présence) en accord avec la composition demandée. Les cibles se révèlent particulièrement instables sous contraintes mécaniques. La présence du gallium non allié, dont la température de fusion à 29,8 °C, entraîne une mobilité de cet élément très supérieure à celle des autres composants de la cible. Dans un second temps, une cartographie de la composition de la cible a été réalisée afin de vérifier son homogénéité sur toute la surface. Elle n'a toutefois révélé aucun défaut de composition.

Après utilisation de la cible, on remarque l'apparition de zones sombres et claires d'environ 2 mm² sur toute la surface. On peut parler en l'occurrence d'une usure en facettes ou en mosaïque. Afin de déterminer la nature de cette inhomogénéité de surface, des analyses de composition sur les différentes zones ont été menées. Elles ne révèlent aucune déviation de la composition comparée à une cible non utilisée. On remarque cependant la formation d'îlots d'environ 50 µm de diamètre répartis de manière aléatoire sur la surface (fig. III.1). La composition de ces amas est $\text{Ni}_{53}\text{Mn}_{34}\text{Ga}_{13}$; la différence de composition entre ces îlots et la cible initiale tend à montrer que leur formation est due au phénomène de pulvérisation des atomes de queue de profil de distribution. Le Ga élément beaucoup plus volatile est directement pulvérisé sur le substrat ou sur les parois de l'enceinte alors que les atomes de Ni et de Mn, peu énergétiques, sont eux redéposés sur la cible sous ces formes d'îlots de composition différente.

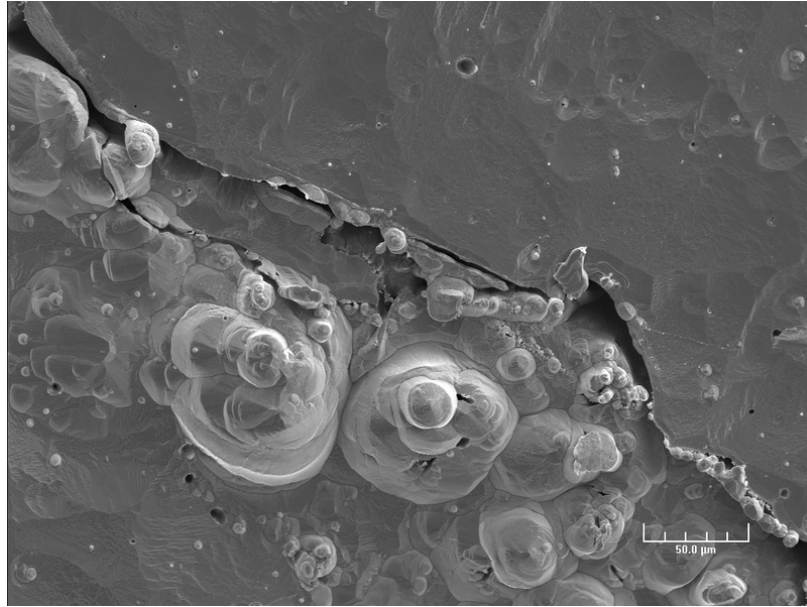


Figure III.1 : Image MEB de la surface de la cible qui présente des îlots dus à des effets de re-déposition du Ni et du Mn sur la surface de la cible.

III.1.2 Paramètres géométriques

La pulvérisation de la cible est réalisée à l'aide d'une cathode magnétron qui permet d'établir une distribution de champ électrique accélérant les ions du plasma vers la cible. Les lignes de champ magnétique bouclant le circuit magnétique au voisinage de la surface de la cible nous permettent d'augmenter la densité électronique et la vitesse de dépôt (chapitre II.1.3). Cependant, l'emploi d'une cible contenant du Ni, élément ferromagnétique, perturbe le fonctionnement du magnétron. Au lieu de se développer au-dessus de la surface de la cible, les lignes de champ magnétique se referment au sein même de la cible à cause du Ni. Cela a été vérifié qualitativement grâce à de la limaille de fer. Cette expérience est facile à mettre en œuvre : on place de la limaille dans un récipient cylindrique et l'on approche la surface plane du cylindre vers la cible en gardant les surfaces parallèles entre elles (fig. III.2). En l'absence de la cible, la limaille de fer est attirée par le magnétron à une distance notée A. En présence de cette dernière, la limaille de fer doit être approchée beaucoup plus près pour subir l'influence des lignes de champ. À l'aide de cette expérience, on observe une complète annihilation de l'effet magnétron pour une cible de 6 mm d'épaisseur. Après de nombreux essais, l'épaisseur maximum efficace retenue pour la cible est de 2 mm.

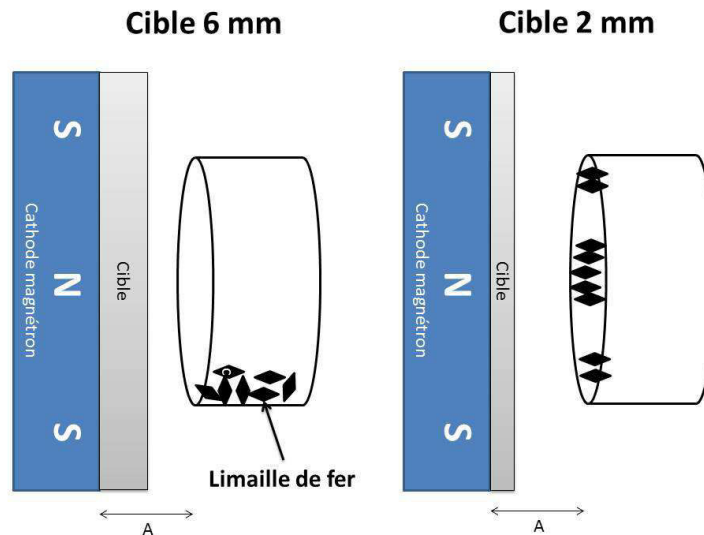


Figure III.2 : Schéma représentant l'expérience réalisée pour déterminer l'épaisseur de la cible.

On remarque que la vitesse de dépôt de Ni_2MnGa évolue en fonction de l'épaisseur de cible, ce qui n'est usuellement pas le cas en PVD. Par exemple à une puissance de pulvérisation de 40 W et une pression de travail de 0,45 Pa, la vitesse de dépôt passe de $1,25 \text{ nm.min}^{-1}$ à 20 nm.min^{-1} pour des cibles de respectivement 6 mm et 2 mm.

La préparation des cibles de 2 mm d'épaisseur est assez complexe car la friabilité du matériau ne nous permet pas la fabrication par pression à chaud, chaque tentative d'élaboration ayant produit des résultats infructueux. Il a alors été envisagé de découper, par électroérosion (fils de diamètre 0,25 mm) chaque cible mère de 6,35 mm d'épaisseur, en trois cibles filles de 1,95 mm. Les cibles ainsi obtenues ont mis en évidence une tenue mécanique suffisante pour la réalisation des dépôts et la suite de toute cette étude.

III.2 Substrats

III.2.1 Nature des substrats employés

Les substrats employés usuellement en PVD sont les substrats métalliques, en verre et en silicium. Dans la perspective de la réalisation d'alliages à mémoire de forme magnétiques, les substrats métalliques ne pourront pas être employés à cause de leurs propriétés électriques non adaptées. Les substrats en verre ont été utilisés pour l'étude préliminaire qui consistait à déterminer l'épaisseur de la cible (chapitre III.1) La majorité des couches réalisées et caractérisées dans cette étude a donc été conçue sur substrats en silicium. La connaissance précise des propriétés de ce substrat et de son comportement physique en général est un atout non négligeable en ce qui concerne la réalisation et la compréhension du comportement du système $\text{Si}/\text{Ni}_2\text{MnGa}$. En parallèle, son utilisation généralisée dans le milieu de la microélectronique nous permet d'employer des techniques de gravure et de masquage couramment utilisées au sein de la centrale de technologie MIMENTO de l'Institut FEMTO-ST. Grâce aux ressources et aux techniques développées dans cette centrale, les études de faisabilité de microsystèmes sont ainsi grandement favorisées.

Chaque substrat est méticuleusement nettoyé avec de l'acétone puis de l'alcool pour le verre et par soufflage de la surface pour le silicium. Ce dernier subit ensuite un bombardement ionique *in situ* (avant d'être revêtus par le film) pour minimiser l'épaisseur de la couche de SiO_2 native et retirer les impuretés. Pour ce faire, on utilise un gaz plasmagène Ar ionisé, puis accéléré jusqu'à obtenir une énergie de 200 eV. Le bombardement par ces ions argon est réalisé pendant 600 s sur le porte substrat refroidis à 20 °C.

III.2.2 Les différentes formes de substrats employés

Les couches sont déposées sur des substrats de Si de type (100) dopés *n* d'une épaisseur de 280 μm . La surface n'excède pas 35 mm de diamètre correspondant à la zone d'homogénéité en épaisseur de la couche. Pour l'étude des propriétés mécaniques, des poutres encastrées-libres ont été préparées au sein de la centrale MIMENTO. Pour cela, on utilise des morceaux de silicium de 10 mm de côté dont les bords sont masqués pour former un cadre qui sert de support aux poutres. Le cadre est ensuite soumis à une attaque chimique sélective pour

amincir la partie centrale jusqu'à une épaisseur d'environ $15\ \mu m$. On obtient un support composé de 8 poutres encastrées-libres de largeur $0,5\ mm$ et de longueurs comprises entre $1\ mm$ et $6\ mm$. La déformée de ces poutres permet de déterminer l'état de contrainte des couches réalisées. Chaque cadre est observé par microscopie optique afin de quantifier l'épaisseur et la hauteur de déflexion des poutres. En appliquant les formulations décrites dans le paragraphe II.3.2, on calcule alors les contraintes mécaniques engendrées dans le film lors de la phase de dépôt.

III.3 Conditions expérimentales

III.3.1 Paramètres globaux

La réalisation des dépôts a été menée sous forme de campagnes au cours desquelles différentes conditions expérimentales ont été explorées. Tout d'abord, la vitesse de dépôt et la distance cible-substrat de 6,3 cm ont été vérifiées. En regard de la distance inter-électrode utilisée, les atomes d'argon ionisés atteindront la cible dans un régime balistique (sans aucune autre collision avec d'autres particules). On en déduit que la pression de travail utile dans cette configuration de réacteur se situe dans la gamme 0,1 Pa – 10 Pa. En dehors de cette zone, la quantité d'atomes d'argon est soit trop faible, soit trop importante pour initier une décharge plasma continue et homogène.

Les paramètres fixes de notre étude sont vérifiés avant chaque dépôt et énumérés ci-dessous :

- vide limite de 10^{-7} mbar pour une vitesse de pompage maximum de $320 L.s^{-1}$,
- vitesse de pompage de $10 L.s^{-1}$,
- vide avant introduction de l'argon de 10^{-5} mbar.

L'intégralité des paramètres est enregistrée au cours du temps au sein du système de pilotage du bâti via une interface-utilisateur, ce qui permet de garantir le contrôle et la reproductibilité de l'expérience entre les différentes campagnes.

On notera qu'après chaque ouverture de l'enceinte à la pression atmosphérique, celle-ci est soumise à un étuvage de 21,6 ks afin de faire désorber les parois de toutes les sources de contaminants possibles. Cette étape s'avère particulièrement importante pour éviter l'oxydation des couches pendant les traitements thermiques *in situ*. En l'absence de celle-ci, les couches recuites prennent un aspect oxydé mate en surface, symptôme de la présence de polluants interagissant avec le film déposé.

III.3.2 Puissance de pulvérisation

La puissance de pulvérisation, appliquée à la cible, est commandée par des générateurs Hüttinger, les puissances utilisées varient de 40 W à 120 W pour les 20 cm² de cible, soit des

densités de puissance respectivement de 2 W.cm^{-2} à 6 W.cm^{-2} . À une puissance de 120 W, la durée moyenne d'utilisation de la cible est de 72 ks. La présence du magnétron focalise l'érosion entre 2 cercles concentriques d'environ 2,5 cm et 3,5 cm de diamètre. Additionné à l'épaisseur (2 mm) et à la fragilité de la cible, son utilisation ne peut pas être prolongée sans risque de destruction irréversible.

Des essais ont également été réalisés à des puissances supérieures à 120 W mais les contraintes thermiques et mécaniques induites ont provoqué des fissures profondes dans la structure de la cible avec pour conséquence l'arrêt du plasma et une incapacité à réutiliser celle-ci. La puissance limite se situe vers 130 W.

III.3.3 Pression d'argon

Au cours de cette étude, nous avons fait varier la pression d'argon de 0,3 Pa à 2 Pa. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la pression a une influence directe sur la microstructure de la couche ainsi que sur le libre parcours moyen des ions plasma. Les morphologies de couches présentées sur la figure III.3 ont les caractéristiques suivantes :

- zone 1 ($T / T_m < 0,25$) : microstructure composée de colonnes à la surface en forme de dômes, séparées par des vides inter-colonnaires assez larges. Une telle structure à la surface rugueuse est due à des effets d'ombrage et à une diffusion de surface très limitée.
- zone T (transition) : la croissance s'effectue sous forme de fibres assemblées en une structure dense, et comme les effets d'ombrage sont minimisés par rapport à la zone 1, l'aspect de surface est relativement lisse. Les films ont une dureté peu élevée.
- zone 2 ($0,25 < T / T_m < 0,5$) : la largeur des colonnes est fixe sur l'épaisseur de la couche, et les colonnes, organisées de manière dense sont séparées par des joints de grains bien définis. Les effets d'ombrage sont très peu présents dans cette zone où la diffusion de surface est importante.
- zone 3 ($T / T_m > 0,5$) : la diffusion de volume étant prépondérante dans cette zone, la recristallisation engendre des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxes.

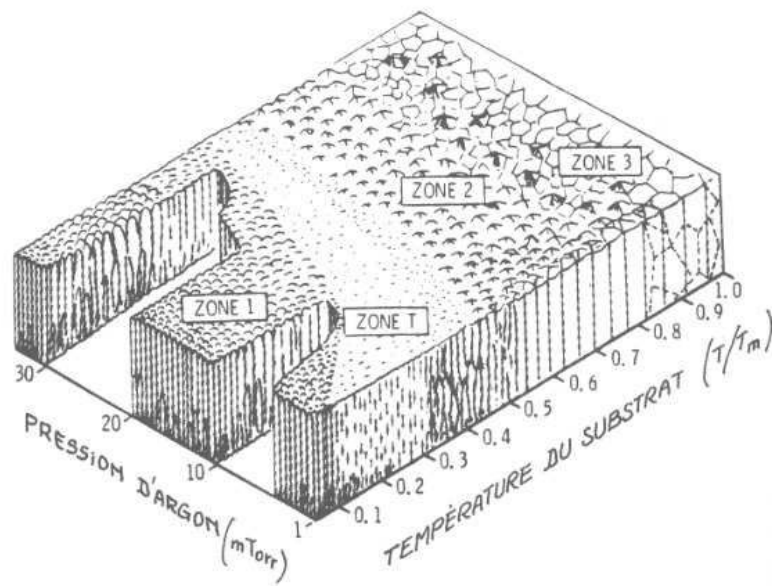


Figure III.3 : Schéma représentant l'évolution de la microstructure en fonction de la pression de gaz et de la température du substrat (diagramme de Thornton [56]).

III.4 Traitements thermiques

D'après la littérature, le traitement thermique des couches minces d'alliage de Ni_2MnGa est nécessaire pour obtenir des films aux propriétés fonctionnelles correspondant à des matériaux à mémoire de forme magnétiques. Ces traitements thermiques sont tous généralement longs et réalisés à très haute température ($600\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dans l'optique de la réalisation de microsystemes, un tel traitement thermique peut engendrer des effets de dilatation thermique différents entre les matériaux associés, qui présentent rarement des propriétés de dilatation thermique similaires ou au moins proches les uns des autres. L'apparition de processus de diffusion des espèces et par conséquent, l'adjonction d'une couche barrière, pose également un réel problème en termes de faisabilité d'un point de vue application industrielle. Nécessitant une étape supplémentaire lors de la réalisation d'un procédé finalisé, cela semble rédhibitoire dans l'optique d'une production à grande échelle. Dans notre étude, nous allons effectuer des traitements thermiques *in situ* sous vide secondaire ($< 5.10^{-7}\text{ mbar}$). La particularité de notre expérience repose sur la source de chaleur amenée par l'arrière du substrat grâce au porte-substrat chauffant.



Figure III.4 : Photographie de l'ensemble porte substrat : en premier plan, on observe le porte-substrat chauffant accolé au porte substrat refroidi que l'on nomme porte-substrat « chaud » (PSC) et porte-substrat « froid » (PSF).

III.4.1 Température de dépôt

En PVD, la température du substrat lors du dépôt a une influence directe sur la microstructure de la couche comme en témoigne le diagramme de Thornton représenté sur la figure III.3. Il est reconnu [56] que l'énergie apportée par la température permet la croissance de colonnes plus grosses et la formation de plus gros grains qu'à température ambiante. Ces changements structuraux peuvent être mis à profit pour tendre vers le but recherché, c'est-à-dire obtenir des couches avec des caractéristiques mécanique et magnétique proches de celles du Ni_2MnGa à l'état massif. Pour cela, nous avons travaillé à des températures de dépôt comprises entre la température ambiante et 800 °C. Après la pulvérisation de la couche, les échantillons sont laissés sous vide secondaire jusqu'à la redescente à température ambiante. On notera qu'une série de dépôts a subi à la fois un chauffage pendant le dépôt et un recuit d'homogénéisation, dans la perspective d'une diminution de la durée du recuit post-dépôt.

III.4.2 Recuits d'homogénéisation

Nous avons effectué des recuits d'homogénéisation en utilisant 2 protocoles distincts dans lesquels nous faisons varier la durée du recuit de 21,6 ks à 72 ks ainsi que la température de 300 °C à 600 °C.

Le premier protocole consiste à maintenir les films déposés sur le substrat en position PSF ou PSC (avec chauffage pendant le dépôt), sous un vide secondaire de 10^{-7} mbar et de les déplacer sur le PSC le cas échéant. Ils sont ensuite soumis au recuit selon les conditions définies précédemment.

Pour le second protocole, les films ont été libérés du substrat par attaque chimique et ensuite réintroduits dans l'enceinte de dépôt pour subir le recuit. Ce second protocole nous permet d'observer l'influence du substrat lors du recuit. Divers essais de rampes de montée et de descente en température ont été réalisés. Dans notre étude, celles-ci s'échelonnent de 1 °C/min jusqu'à 60 °C/min et peuvent être commandées via un programme lancé dans un contrôleur de type Eurotherm.

III.5 Préparation des films minces

III.5.1 Gravure des films supportés

Des tests préliminaires de gravure sur les échantillons ont été réalisés dans la salle blanche de MIMENTO. La centrale de technologie ayant d'étroites collaborations avec différents partenaires industriels, plusieurs procédés de gravure sur films supportés par des substrats en silicium ont été développés. Plusieurs types de procédé standardisés ont été testés sur les films de Ni_2MnGa . On notera que ces essais préliminaires ont été menés sur des films dont les conditions d'élaboration n'avaient pas encore été optimisées.

Un test de gravure sèche sur un échantillon préalablement recouvert d'un masque de nickel a été réalisé. La gravure par SF_6 montre une attaque sélective du nickel laissant apparaître des îlots à la surface du silicium (fig. III.5).

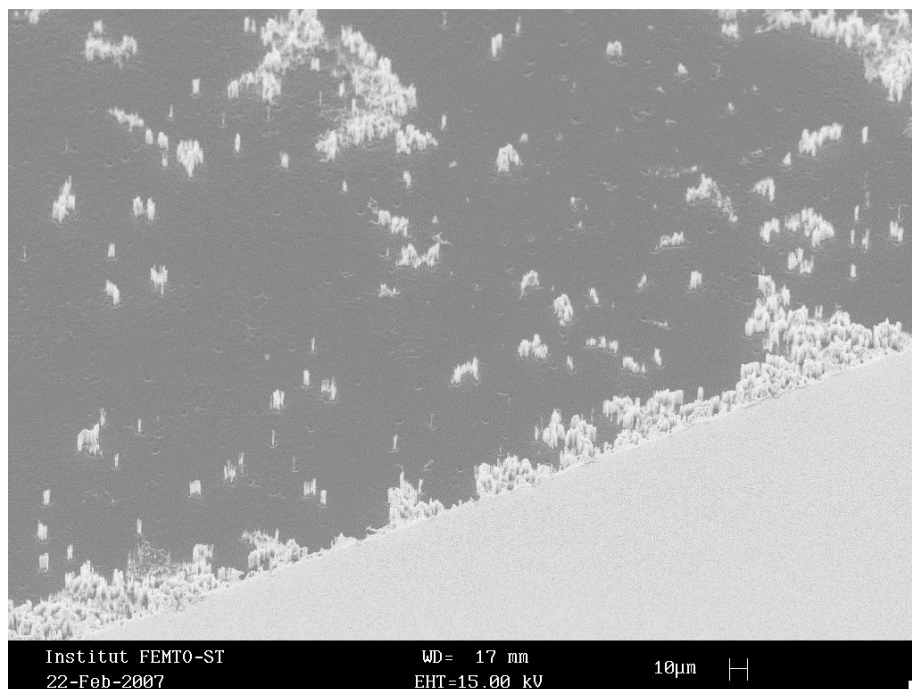


Figure III.5 : Photographie réalisée au MEB de la surface d'un échantillon de Ni_2MnGa ayant subi une gravure sèche par SF_6 après masquage par un film de nickel.

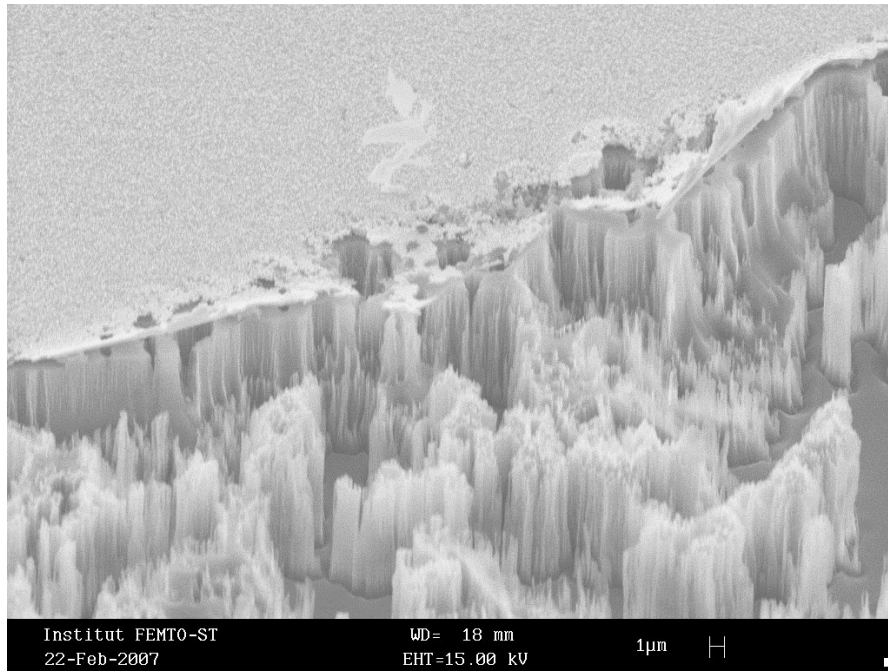


Figure III.6 : Zoom de la photographie précédente sur la zone limite où l'attaque a été réalisée.

Plusieurs tests de gravure par voie humide ont également été effectués. Dans un premier temps, nous avons réalisé un simple test d'attaque par HCl. Pour ce faire, l'échantillon est recouvert d'une couche de Ni et d'une couche de Cr puis immergé dans une solution d'acide chlorhydrique dilué à 47 %. On observe sur la photographie de la figure III.7, l'apparition de formes arrondies pouvant correspondre au MnGa ou Ni_2MnGa ou à un autre résidu de même nature. Une étude plus approfondie permettrait de déterminer la composition de ces formes mais elle n'a pas encore été envisagée.

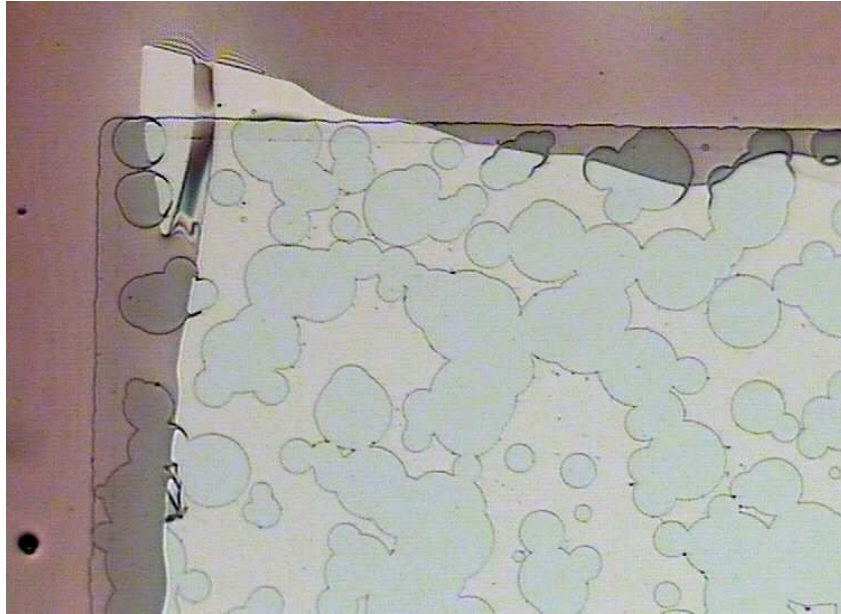


Figure III.7 : Photographie d'un échantillon de Ni_2MnGa ayant subi une attaque acide par HCl , les bords rectilignes entourant les taches délimitent les masques de Ni et de Cr.

Deux autres techniques d'attaque chimique utilisant des produits commerciaux ont été testées. Ces deux protocoles se sont révélés efficaces pour la gravure du Ni_2MnGa comme on peut l'observer sur les deux photographies suivantes.

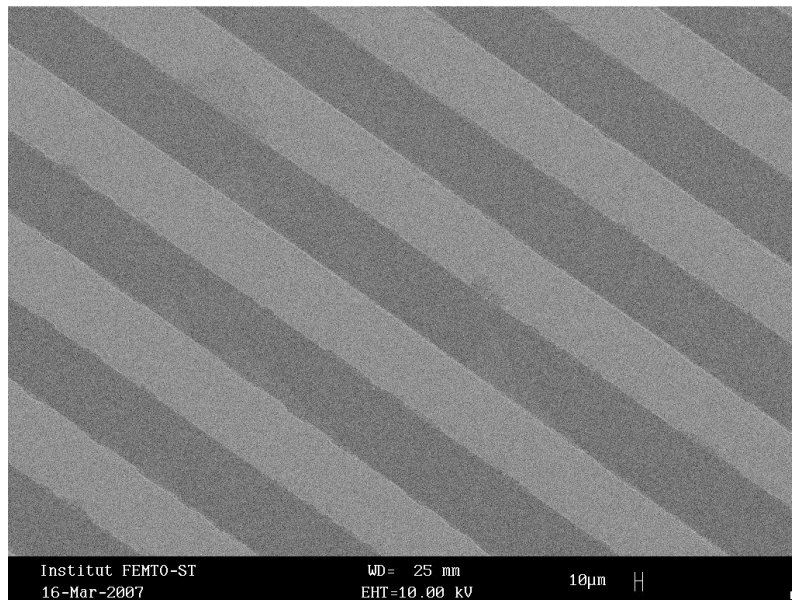


Figure III.8 Photographie de la surface d'un échantillon gravé par une solution d'etch Cr. Les lignes sombres représentent les zones où le film a été attaqué sélectivement.

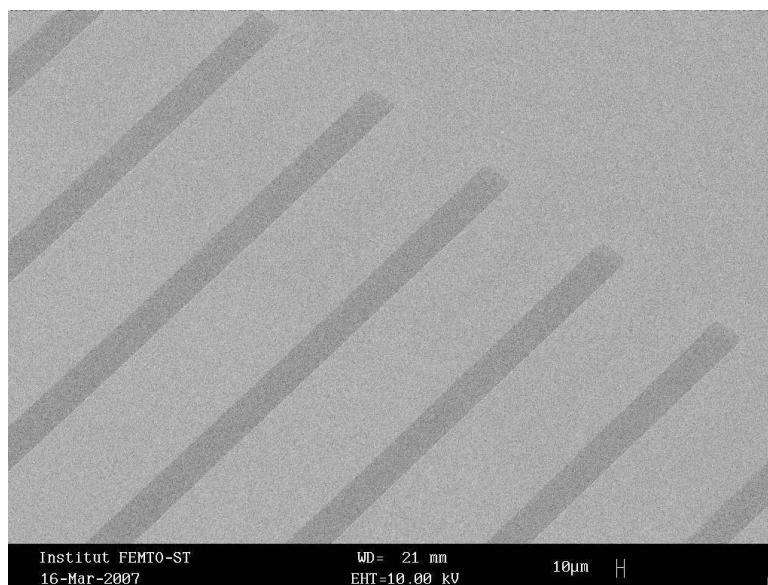


Figure III.9 : Photographie de la surface d'un échantillon gravé par une solution d'etch Ni. Les lignes sombres représentent les zones où le film a été attaqué sélectivement.

À l'heure actuelle, l'étude de faisabilité d'une gravure complexe n'a pas été approfondie dans ce travail. On trouve cependant des exemples de nano-structuration utilisant des technologies telles que la photolithographie ou la gravure par faisceau d'électrons (*e-beam*) [57, 58].

III.5.2 Libération des films

Pour étudier certaines propriétés caractéristiques des films minces d'alliages à mémoire de forme, il a été nécessaire de libérer les couches de leur substrat. Cette étape a été effectuée par attaque chimique sélective des échantillons.

La solution de KOH, de concentration 10 mol.L^{-1} , permet une attaque sélective du substrat. Les échantillons sont installés dans des ballons contenant la solution de soude. Les ballons sont équipés d'un système de reflux réfrigérant et sont chauffés dans un bain-marie thermostaté. La température du milieu réactionnel est très importante et conditionne l'état du film à la fin de l'attaque. De nombreux essais à différentes températures ont été réalisés avant d'obtenir la température du bain-marie adéquate qui est de 50°C . Dans ces conditions, la durée moyenne de l'attaque complète du silicium de $280 \mu\text{m}$ d'épaisseur est de $61,2 \text{ ks}$, celle-ci pouvant varier sensiblement selon si l'échantillon a subi un traitement thermique ultérieur ou non.

On notera que des analyses de composition sur les films libérés ou non ont été réalisées afin de vérifier que l'attaque a bien été sélective. Aucun changement de composition n'a été observé, ce qui confirme que tous les éléments de la couche sont alliés. Les échantillons sont découpés en forme rectangulaire d'environ 2 cm x 0,5 cm afin de pouvoir comparer les déformations avec celle reportées dans la littérature [59, 60].

La libération des films peut être envisagée en utilisant une couche sacrificielle [61, 62], le but premier étant d'étudier des couches pulvérisées sur silicium et ensuite libérées, cette solution n'a pas été retenue.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les moyens mis en œuvre pour l'élaboration des films minces d'AMF magnétique. Les paramètres de procédés tels que la pression, la puissance et les traitements thermiques ont été largement décrits dans le but d'optimiser les propriétés des films. Celles-ci sont mesurées via différents types de corps d'épreuve dont on a décrit la préparation. Ces véhicules de test sont mis en œuvre selon des procédés de micro-usinage pouvant nécessiter des opérations d'usinage imposant une définition géométrique *in-situ*. Pour ce faire, et dans la perspective du transfert de cet alliage comme application MEMS, des essais concluants de gravure sélective des couches ont été menés par attaques chimiques. Des protocoles de gravure ont été sélectionnés pour leur efficacité et la fidélité des motifs obtenus après usinage. La possibilité de réaliser des structures bi-morphes sur silicium a également été validée. Cette validation est cruciale dans la mesure où nous souhaitons combiner des fonctions d'AMF avec d'autres fonctionnalités rendues particulièrement possibles par le recours au silicium, matériau-phare des microsystemes intégrés. Nous allons maintenant décrire les résultats de caractérisation des couches et ainsi démontrer le bien-fondé de nos choix technologiques.

Chapitre IV

Caractérisation des couches minces de Ni_2MnGa

Introduction

Des couches minces de Ni₂MnGa ont été déposées sur des substrats en silicium. Dans la perspective d'un emploi comme MEMS, il est nécessaire que ces films soient structurés en phase martensite et ferromagnétique à température ambiante. La caractérisation de ces films est présentée dans le présent chapitre. Conformément à la littérature, la composition chimique joue un rôle très important sur les propriétés de ces alliages. L'étude de cette dernière sera abordée en première partie de ce chapitre. Dans un second temps, l'observation de la morphologie des couches sera reportée. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X nous permettra de proposer un modèle de comportement de structure. Enfin, la caractérisation mécanique fera l'objet de la quatrième partie de ce chapitre.

Nous verrons au fil des études que des paramètres caractéristiques vont être fixés pour affiner les propriétés fonctionnelles des couches. Il est reconnu que la pression de gaz plasmagène et la puissance de pulvérisation ont une influence directe sur la nature et les caractéristiques de la couche. Il est alors indispensable de connaître les effets de ces paramètres principaux sur les propriétés physico-chimiques des échantillons réalisés. Conformément à l'état de l'art, des traitements thermiques sont nécessaires à l'obtention de films aux propriétés AMF, nous étudierons leur incidence au cours des différentes parties de ce chapitre.

IV.1 Analyse de la composition chimique

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des paramètres d'élaboration des films sur leur composition chimique. Dans un premier temps, nous allons aborder l'influence des paramètres principaux que sont la pression du gaz ionisé et la puissance cible nécessaire à la création du plasma. Nous exposerons ensuite les résultats sur l'étude de la tension de polarisation et des traitements thermiques. Pour finir, nous discuterons de la relation entre la composition chimique de nos films et leurs températures de transformation.

IV.1.1 Influence de la pression et de la puissance

Des films d'un micron d'épaisseur ont été pulvérisés à une puissance de 120 W pour des pressions comprises entre 0,3 Pa et 2 Pa. Les analyses obtenues par EDS sont reportées sur la figure IV.1. On remarque un écart de composition entre la cible et les films. Ces derniers révèlent une sur-stœchiométrie en Ni et une sous-stœchiométrie en Mn et Ga comparées à la cible de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$. Cet écart est attribué à la différence de rendement de pulvérisation des atomes de l'alliage. On rappelle qu'avec une énergie des ions Ar^+ d'une valeur de 200 eV, les rendements de pulvérisation du Ni et du Mn sont respectivement de 0,5 et 0,9 [63]. Dans notre cas, l'évolution de la composition de la couche ne suit pas ce modèle, le Ni est pulvérisé préférentiellement aux autres composants de la cible. La concentration en Ni augmente avec la pression d'argon jusqu'à un seuil de « saturation » de 57 % obtenu à partir de 1 Pa. En dessous de cette pression, la probabilité d'atome d'argon ionisé augmente avec la pression de gaz, ce qui explique l'augmentation de la concentration en Ni.

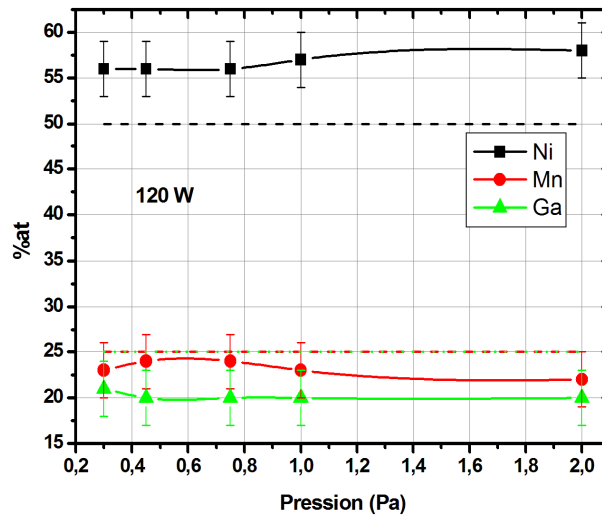


Figure IV.1 : Concentration chimique en %at en fonction de la pression d'argon (Pa) obtenue sur des films élaborés à 120 W et à une pression comprise entre 0,3 Pa et 2 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Les rendements de pulvérisation des éléments de la cible sont différents. On pourrait donc s'attendre à une dérive de la composition en fonction de la puissance de travail. Une étude plus approfondie de l'influence de la puissance sur la composition de nos films a donc été menée. Des séries de couches pulvérisées à 3 puissances distinctes ont été élaborées.

La série 0,45 Pa révèle une diminution de la composition en Ni pour une puissance de 120 W, les résultats obtenus par RBS sont reportés sur la figure IV.2. En contradiction avec le paragraphe précédent, l'évolution de la composition dans la gamme de puissance balayée suit le modèle des rendements de pulvérisation.

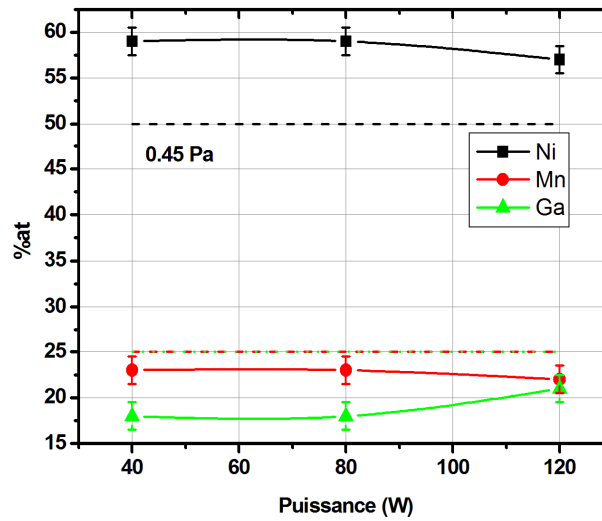


Figure IV.2 : Concentration chimique en %at obtenue par RBS en fonction de la puissance, pour des couches pulvérisées à 0,45 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Le dépouillement détaillé des spectres RBS nous donne plusieurs informations sur la qualité de la couche. En utilisant le détecteur de rayon X (PIXE), nous avons vérifié qu'aucun atome d'argon n'a été piégé dans la couche au cours du procédé. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés nous permet de tracer le profil de concentration d'éléments comme le silicium, le carbone ou l'oxygène considérés comme contaminants.

La figure IV.3 présente les analyses spectroscopiques de l'échantillon 40 W / 0,45 Pa. La courbe en rouge représente l'acquisition brute réalisée sur l'échantillon. Elle est la résultante des contributions des éléments de la couche, contaminants compris. L'intensité du pic est directement liée à la concentration de l'élément. On réalise alors des simulations en intégrant la composition chimique pour obtenir un spectre le plus proche possible du spectre réel. Ainsi, la courbe en bleu représente le spectre simulé, les autres courbes présentent les contributions individuelles pour chaque élément, utilisées pour construire le spectre global simulé. Sur notre échantillon, on remarque la présence d'un pic proche de 1300 keV, témoin d'une très légère contribution du carbone en surface.

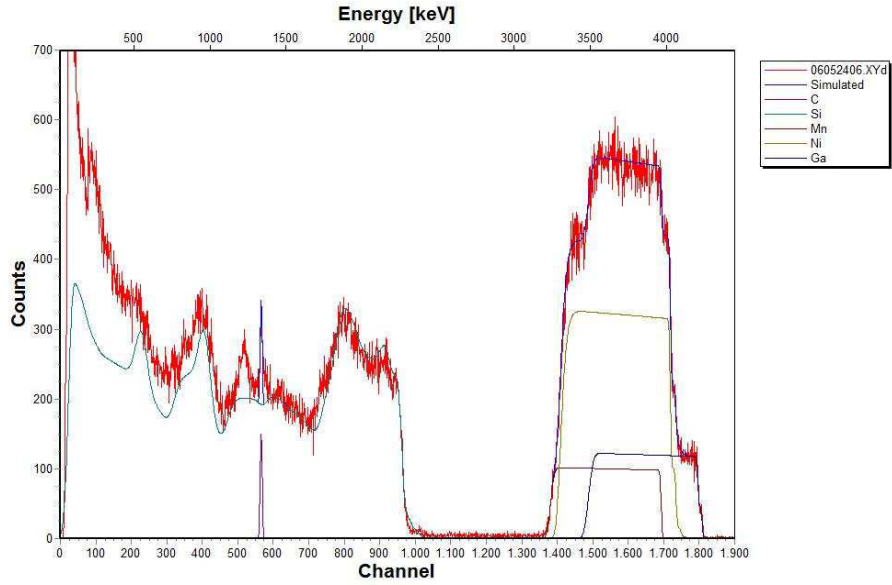


Figure IV.3 : Spectres RBS obtenus à partir de particules α de 5,3 MeV. Le spectre de l'échantillon est représenté en rouge, le spectre simulé, en bleu. Les contributions des différents éléments apparaissent en violet, turquoise, marron, vert et bleu foncé respectivement pour le C, Si, Mn, Ni et Ga.

De manière analogue, on retrouve la présence de carbone de surface sur les échantillons pulvérisés à 80 W et 120 W. Cette pollution au carbone est due au CO_2 piégé dans la porosité lors de la mise à l'atmosphère de l'échantillon.

À partir des spectres RBS, nous pouvons calculer l'épaisseur des films et les comparer aux valeurs mesurées à l'aide du profilomètre tactile. Soit t l'épaisseur du film définie dans l'équation suivante :

$$t = \frac{N_M \langle M_z \rangle}{\rho \cdot N_A}, \quad (\text{eq. IV.1})$$

avec t l'épaisseur du film en cm , N_M la concentration bidimensionnelle des atomes dans le film exprimée en $at.cm^{-2}$, ρ la densité en $g.cm^{-3}$, N_A le nombre d'Avogadro $6,022.10^{23} mol^{-1}$ et $\langle M_z \rangle$ la masse molaire moyenne telle que :

$$\langle M_z \rangle = \sum f_z \cdot M_z \quad (\text{eq. IV.2})$$

et f_z , le coefficient stœchiométrique de l'élément z

M_z , la masse molaire en $g.mol^{-1}$.

Le calcul de ρ peut se faire de différentes façons :

- a) $\rho = \sum f_z \cdot \rho_z$ On calcule la densité en considérant un arrangement compact et en tenant compte de la stœchiométrie de la couche (solution retenue).

b) La densité peut également être calculée à partir de la structure cristalline. Dans ce cas, on ne tient pas compte de la stœchiométrie et l'on considère un arrangement compact de maille.

Les épaisseurs calculées à partir des spectres RBS sont comparables à celles mesurées par profilométrie. Pour l'échantillon 40 W / 0,45 Pa, on calcule $1,035 \mu m$ pour $1,057 \mu m$ mesuré. Le calcul pour l'échantillon 80 W / 0,45 Pa nous donne des résultats similaires : $1,013 \mu m$ pour $0,997 \mu m$ mesuré. La comparaison des épaisseurs mesurées et des épaisseurs calculées nous permet de vérifier la fiabilité de nos simulations.

Les analyses EDS sur la série d'échantillons 0,75 Pa (fig. IV.4) et 1 Pa mettent en évidence une diminution de la concentration en Ni pour des puissances de 120 W, comme nous avons pu l'observer sur la série 0,45 Pa. De plus, on remarque un léger changement de tendance pour le Mn et le Ga.

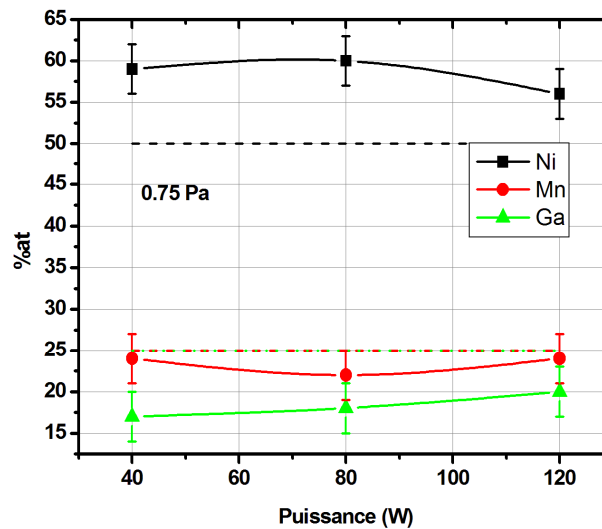


Figure IV.4 : Concentration chimique en %at en fonction de la puissance, pour des films élaborés à 0,75 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Les résultats reportés sur la figure IV.5 pour $P_{Ar} = 1,2 Pa$ ne montrent pas de diminution de la concentration en Ni comme observé à plus basse pression (fig. IV.1). Le changement de régime de pulvérisation pour une pression d'argon de 1,2 Pa explique la faible évolution de la

composition chimique des films, cette pression correspondant au « seuil de saturation » abordé plus en avant dans ce chapitre.

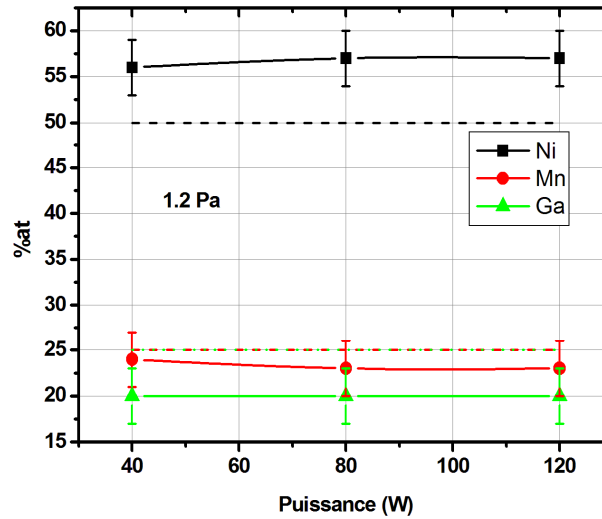


Figure IV.5 : Concentration chimique en %at en fonction de la puissance pour des films élaborés à 1,2 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Nous avons vu dans ce paragraphe, que conformément à la littérature [64], la puissance de travail a peu d'influence sur la composition chimique de la couche et particulièrement à une pression de 1,2 Pa. La vitesse de pulvérisation est en revanche directement dépendante de la puissance appliquée à la cible. Les couches pulvérisées présentent une épaisseur minimum de 1 μm . Ainsi, on retient pour la suite de l'étude la puissance de 120 W qui donne une vitesse de dépôt de 60 nm/min pour une cible d'épaisseur 2 mm pour minimiser la durée du procédé. Au-delà de cette puissance, une usure en facette apparaît à la surface de la cible. Cette érosion hétérogène est considérée comme néfaste en termes de longévité de la cible et l'utilisation de puissances supérieures a été proscrite.

IV.1.2 Influence de la tension de polarisation du substrat

Le bâti de pulvérisation utilisé permet d'appliquer une tension de polarisation radiofréquence au porte-substrat. Cette dernière permet d'augmenter le potentiel électrique du plasma au voisinage de l'échantillon, mais également l'énergie des atomes arrivant en surface du substrat. On rappelle que l'énergie transmise aux atomes au cours de la décharge est égale

à la tension d'auto-polarisation du plasma (chapitre II.1). Lorsque l'on applique une tension au porte-substrat, ce potentiel est additionné à la tension d'auto-polarisation au voisinage de l'échantillon. Les atomes acquièrent ainsi une plus grande énergie (de l'ordre de la tension de polarisation) mais la densité du flux de particules émis par la cible reste constante. Phénoménologiquement, on peut observer une modification du mode de croissance de la couche et de sa composition chimique.

Dans cette optique, des procédés ont été réalisés en appliquant une tension de polarisation de -50 V. Les couches déposées à 120 W pour une pression de $0,45$ Pa et polarisées pendant le procédé, ont une composition chimique fortement modifiée en passant de $Ni_{56}Mn_{24}Ga_{20}$ à $Ni_{76}Mn_{12}Ga_{12}$ (fig. IV.6). Si l'on se réfère au modèle de rendement de pulvérisation [38, 63], le Mn et le Ga présentent des rendements de pulvérisation supérieurs à celui du Ni. Lorsque l'on applique une tension de polarisation sur le substrat, les atomes acquièrent une énergie qui, dans notre cas, est suffisante pour re-pulvériser certaines espèces de la couche. Il est intéressant de regarder l'évolution de la composition résultante en fonction de la température de dépôt (fig. IV.6) : à des températures de dépôt supérieures à 400 °C et avec une polarisation du substrat, la composition en Ni tend à se rapprocher de celle du film pulvérisé sans polarisation du porte-substrat.

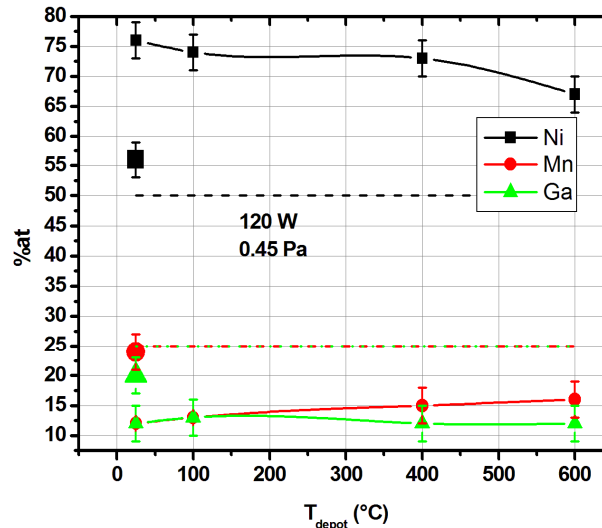


Figure IV.6 : Concentration chimique en %at en fonction de la température de dépôt en (°C). Le carré, le rond et le triangle de grande taille représentent respectivement la concentration en Ni, Mn et Ga du film élaboré sans polarisation du substrat. Les symboles joints représentent les échantillons polarisés. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

IV.1.3 Influence des traitements thermiques

Dans ce paragraphe, nous allons décrire l'influence des traitements thermiques sur la composition des films. Dans cette perspective, des recuits après dépôt et des procédés de pulvérisation avec mise en température des substrats ont été envisagés. Sur la figure IV.7, on observe un changement de composition pour une température de dépôt de 200 °C. Les analyses réalisées sur les échantillons déposés à d'autres températures ne révèlent qu'une modification marginale de la composition chimique.

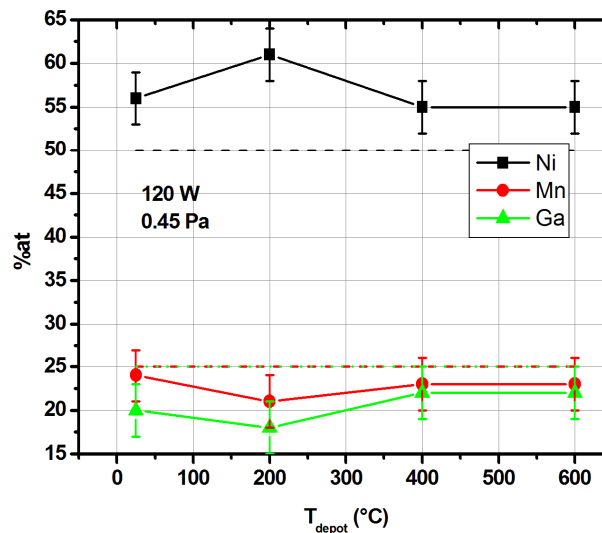


Figure IV.7 : Concentration chimique en at% en fonction de la température de dépôt (°C) pour des films pulvérisés à 120 W sous 0,45 Pa. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

L'étude menée sur la température de recuit après dépôt est présentée en figure IV.8. Les analyses EDS, pour un temps de recuit de 36 ks, mettent en évidence des variations maximales de la composition de l'ordre de 2 at%, considérées comme négligeables au vu de l'incertitude de l'expérience. On peut donc affirmer que lors des recuits, nous n'avons aucune perte d'éléments, confirmant que les atomes de la couche sont alliés.

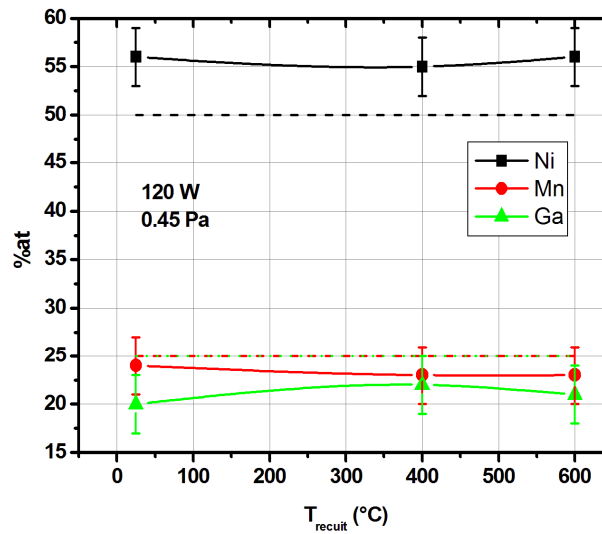
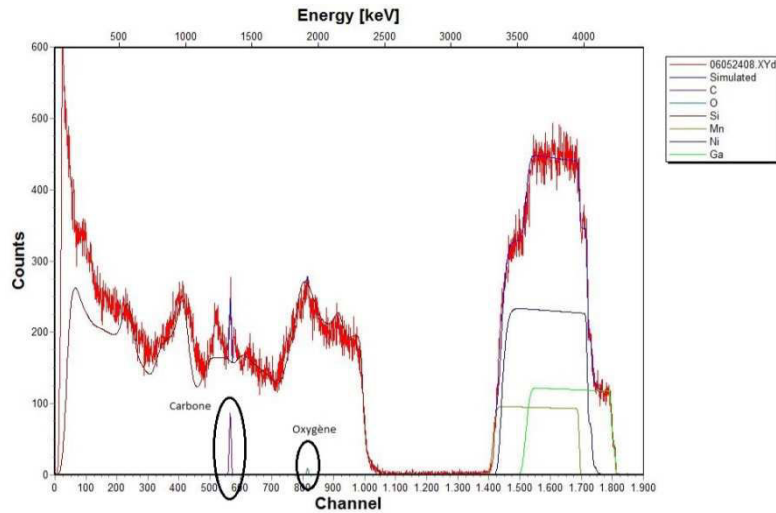
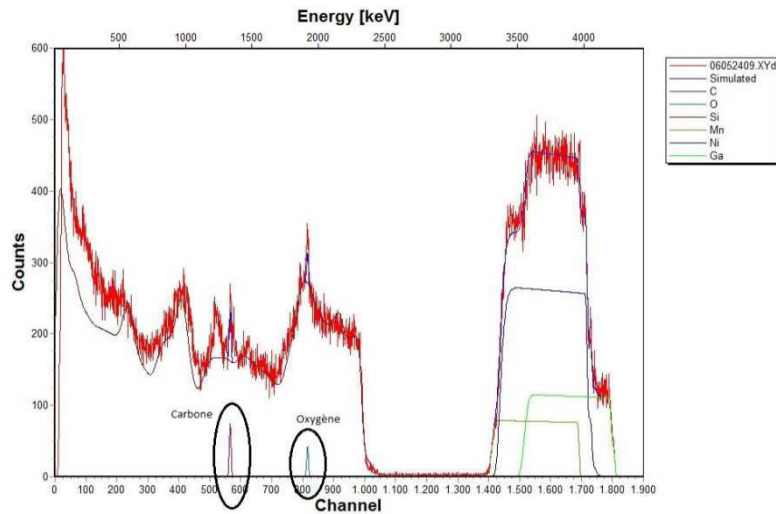


Figure IV.8 : Concentration chimique en %at en fonction de la température de recuit (°C) pour des films élaborés à 120 W / 0,45 Pa et pour un temps de recuit de 36 ks. Les lignes pointillées noire, rouge et verte représentent respectivement la composition de la cible en Ni, Mn et Ga.

Des analyses RBS sur les films traités thermiquement ont également été réalisées. Cette technique, très précise pour la détection des atomes légers tels que l'oxygène, nous permet de détecter une éventuelle oxydation du film dans les couches atomiques profondes. Les spectres résultants pour les films déposés et recuits à 600 °C – 36 ks sont reportés sur la figure IV.9. À environ 1900 keV, on observe un pic témoin d'une contribution de l'oxygène en surface de la couche. Cette contribution est plus importante pour l'échantillon recuit durant 36 ks à 600 °C mais reste cependant négligeable au vu des concentrations atomiques simulées, de l'ordre 0,001 at%. Le pic se situant à 1300 keV, attribué au carbone, est un pic récurrent que l'on observe également sur les échantillons non traités thermiquement (fig. IV.3).



(a)



(b)

Figure IV.9 : Spectres RBS obtenus à partir de particules α de 5,3 MeV. Le spectre de l'échantillon est représenté en rouge, le spectre simulé en bleu. Les contributions des différents éléments apparaissent en violet, turquoise, marron, bleu foncé et vert clair respectivement pour le C, Si, Mn, Ni et Ga. Spectre (a) : film déposé à 600 °C ; Spectre (b) : film recuit à 600 °C – 36 ks.

On remarque qu'en fonction de la technique d'analyse, nous obtenons des compositions différentes. Celles-ci peuvent être attribuées à la technique d'analyse elle-même mais aussi à la densité de la couche. On compare sur la figure IV.10 les résultats obtenus par les deux techniques, RBS et EDS (fig. IV.10).

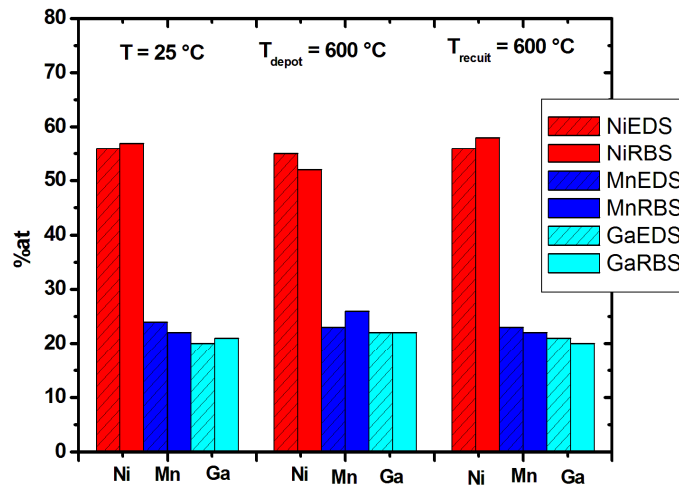
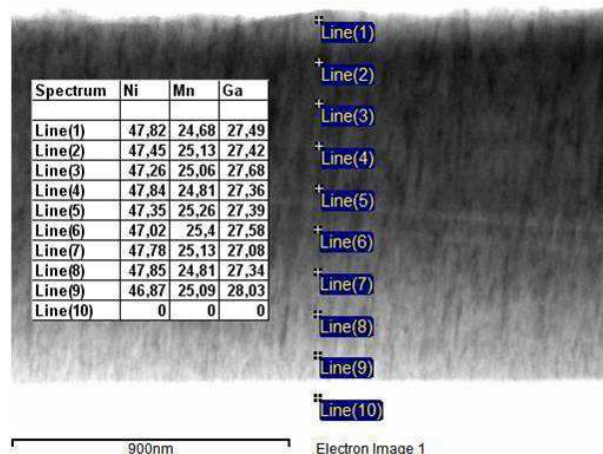
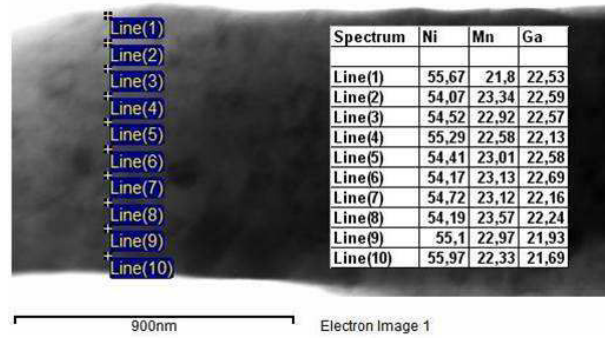


Figure IV.10 : Concentration chimique en at% en fonction des éléments Ni, Mn et Ga. Les colonnes hachurées représentent les analyses obtenues par EDS.

Des analyses de composition effectuées par microscopie électronique à transmission (MET) ont permis d'établir une cartographie en composition sur l'épaisseur d'une couche. On reporte sur la figure suivante les résultats pour des couches déposées à 120 W / 1 Pa non recuite et recuite 36 ks à 600 °C (fig. IV.11). Les compositions sont déterminées de manière qualitative sur la figure (a) et quantitative sur la figure (b), l'analyseur ayant été étalonné au préalable. Cependant, l'intérêt principal de cette expérience consiste à vérifier l'homogénéité de la composition sur toute l'épaisseur de la couche. Pour la couche recuite, nous avons ainsi vérifié la présence éventuelle de précipités de compositions différentes de la stœchiométrie visée ainsi que la diffusion d'un élément à l'interface.



(a)



(b)

Figure IV.11 : Analyses de composition par une microsonde in-situ d'un MET. Résultats obtenus pour (a) le film non-recuit et (b) le film recuit 36 ks à 600 °C.

Sont reportés sur les figures IV.11 (a) et (b) les compositions des éléments Ni, Mn et Ga en fonction de la position du point d'analyse. On remarque que l'évolution de la composition est négligeable au vu de l'incertitude de l'expérience ($\pm 1 \text{ at}\%$). Ces analyses nous confirment l'homogénéité de la composition de la couche après le recuit de 36 ks à 600 °C.

Finalement, en compilant les résultats des différentes analyses, on attribue pour le reste de l'étude, la composition $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ pour les couches élaborées à 120 W / 1 Pa et recuites pendant 36 ks à 600 °C.

IV.1.4 Relation entre la composition chimique et les températures de transformation

Dans le 1^{er} chapitre, nous avons discuté de la forte dépendance des températures de transformation avec la stœchiométrie de l'alliage (partie I.2.3). Il est reconnu que la sur-stœchiométrie en Ni provoque un rapprochement de la température de transformation martensitique et de la température de Curie. Le terme de concentration électronique e/a , soit le nombre d'électron de valence de l'alliage, se révèle un bon indicateur pour simuler les températures de transformation [65]. Il est calculé à partir du nombre d'électrons de valence par maille. Le Ni présente une structure de couche $3d^84s^2$ soit 10 électrons de valence, le Mn $3d^54s^2$ soit 7 électrons de valence et le Ga $3d^{10}4s^24p^1$ soit 3 électrons de valence. Pour la couche de composition $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ (120 W / 1 Pa / recuit 36 ks à 600 °C), on calcule donc un rapport e/a égal à :

$$\frac{55 \times 10 + 23 \times 7 + 22 \times 3}{100} = 7,77 \quad (\text{eq. IV.1}).$$

Selon le graphique de la figure IV.12, la température de transformation attendue est proche de 147 °C (420 K). Ces mêmes auteurs proposent la relation empirique suivante, qui donne sensiblement les même valeurs, soit 430 K pour notre composition [65].

$$25,44 \times \%Ni - 4,86 \times \%Mn - 38,83 \times \%Ga \quad (\text{eq. IV.2}).$$

On notera, d'une part, que la relation a été établie pour un matériau massif et d'autre part, la faible influence de la composition de Mn. La température de transformation dépend fortement du %Ni et du %Ga.

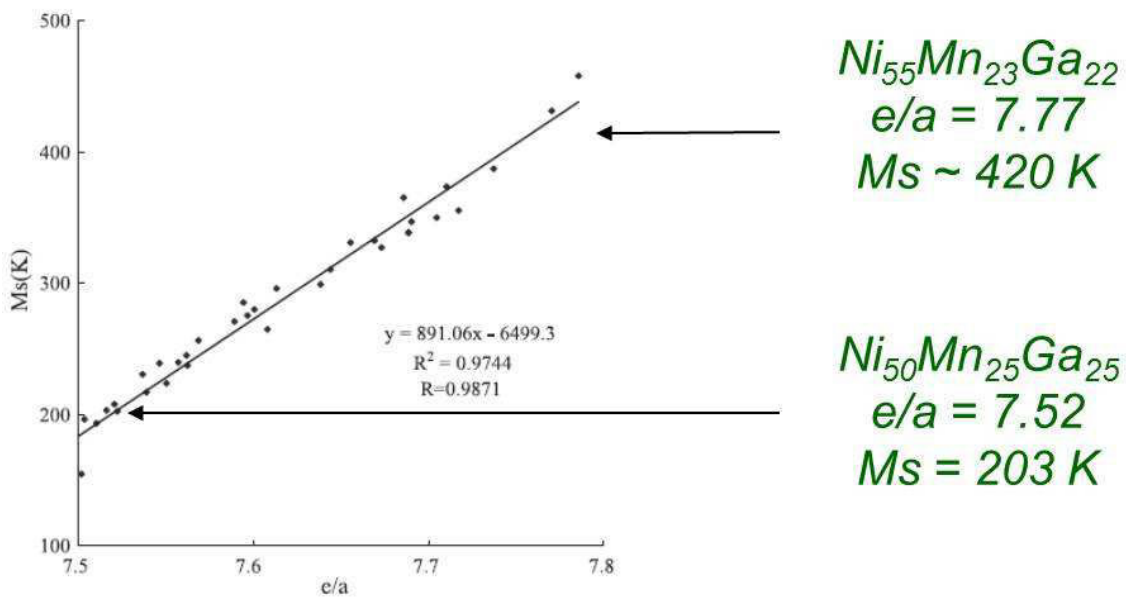


Figure IV.12 : Graphe présentant la température de transformation martensitique (M_s) en fonction de la concentration électronique (e/a). Les compositions de 2 alliages accompagnés de leur température de transformation sont reportées sur le graphe [65].

Ainsi, le couplage entre une concentration électronique e/a élevée et une sur-stœchiométrie en Ni devrait permettre d'obtenir des températures remarquables telles que T_M situées au-dessus de la température ambiante (chapitre I).

On vient de voir que la composition chimique de la couche joue un rôle prépondérant sur ses propriétés physiques. Dans cette perspective, des études utilisant le principe de la co-pulvérisation ont été envisagées [66]. L'apport d'une espèce via une cible en position co-focale au substrat permet de faire varier la composition du film.

IV.2 La morphologie des couches minces

IV.2.1 La rugosité

Des mesures AFM de rugosité ont été réalisées sur une surface d'analyse de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Des films déposés à 120 W et à des pressions comprises entre 0,45 Pa et 2 Pa ont été analysés. La rugosité *rms* (root mean square) passe de 0,34 nm pour les couches déposées à 0,45 Pa à 0,194 nm pour celles déposées à 1,2 Pa (fig. IV.13). À des pressions supérieures, la rugosité augmente fortement jusqu'à atteindre 1,97 nm pour 2 Pa. De manière analogue à l'étude précédente sur la composition chimique des couches, on observe un changement de comportement au-delà de 1,2 Pa.

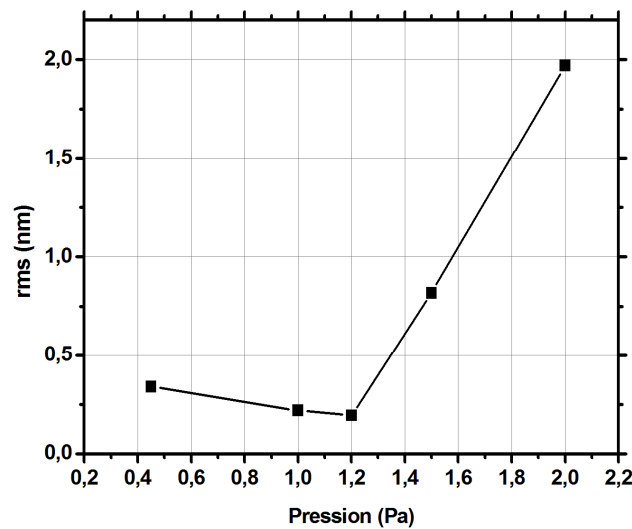


Figure IV.13 : Rugosité *rms* (nm) en fonction de la pression d'argon (Pa) pour des couches élaborées à 120 W.

On remarque également que la rugosité augmente lorsque la température des substrats durant le dépôt dépasse 200 °C (fig. IV.14). Cette tendance est exacerbée pour les couches déposées à 1,2 Pa, pour lesquelles la rugosité atteint une valeur de 2,9 nm pour un dépôt à 600 °C. Ceci révèle une évolution de la morphologie des films avec la pression d'argon au-delà de 1,2 Pa et avec la température de dépôt au-delà de 300 °C.

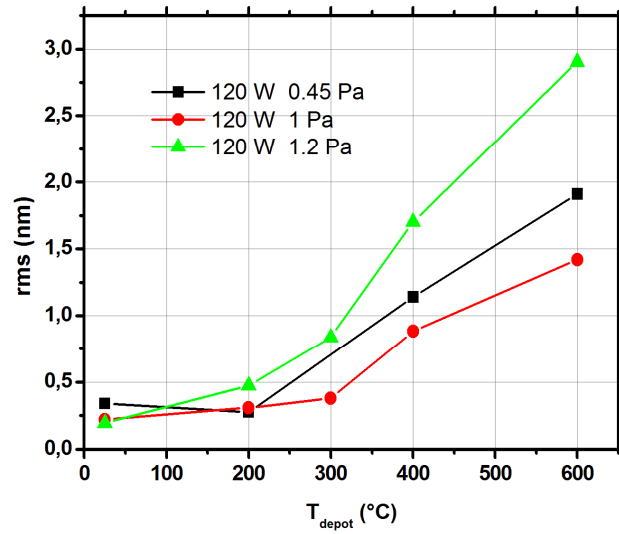


Figure IV.14 : Rugosité rms (nm) en fonction de la température de dépôt ($^{\circ}\text{C}$). Les courbes en noir, rouge et vert représentent les couches pulvérisées à 120 W et respectivement 0,45 Pa, 1 Pa et 1,2 Pa

Il est reconnu qu'il est nécessaire d'effectuer des recuits post-dépôt des couches minces de Ni_2MnGa pour obtenir des films aux propriétés de mémoire de forme avérées. L'étude de la rugosité en fonction de la température de recuit pour un temps de 21,6 ks nous révèle un changement de comportement au-delà d'une température de 400 $^{\circ}\text{C}$ (fig. IV.15).

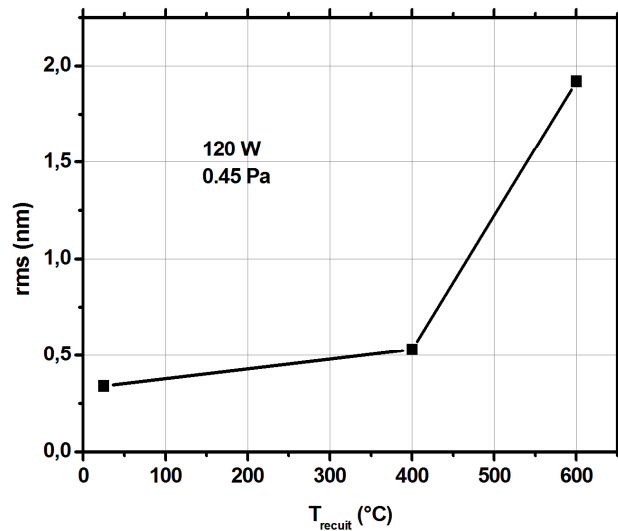


Figure IV.15 : Rugosité rms (nm) en fonction de la température de recuit ($^{\circ}\text{C}$) $t = 21.6$ ks pour de films élaborés à 120 W et 0,45 Pa.

Cette étude confirme les conclusions obtenues en première partie de ce chapitre. La morphologie des couches étant directement liée à la pression de gaz plasmagène, on observe un changement de comportement pour des pressions égales ou supérieures à 1,2 Pa. Les différentes études sur les traitements thermiques mettent en évidence une température seuil de 600 °C. Nous aborderons de nouveau le sujet de la rugosité dans la suite de ce chapitre.

IV.2.2 La microstructure

Les analyses MET réalisées à l'EPFL nous ont permis d'obtenir des clichés à haute résolution de nos couches. À partir des figures de diffraction obtenues *in-situ*, on aligne des masques sur des orientations de plans périodiques, caractéristiques de la martensite. On utilise ensuite les modes « champ sombre » et « champ clair » pour observer les atomes orientés suivant les directions cristallographiques choisies (via les masques).

Des échantillons traités et non traités thermiquement ont été sélectionnés pour ces observations (fig. IV.16). On observe un très faible arrangement d'atomes orientés suivant la même direction sur le cliché (a) correspondant à un film déposé à l'ambiante. Pour des films déposés à 400 °C (cliché (b)), on voit apparaître quelques précipités avec un arrangement des atomes sous forme d'aiguilles parallèles.

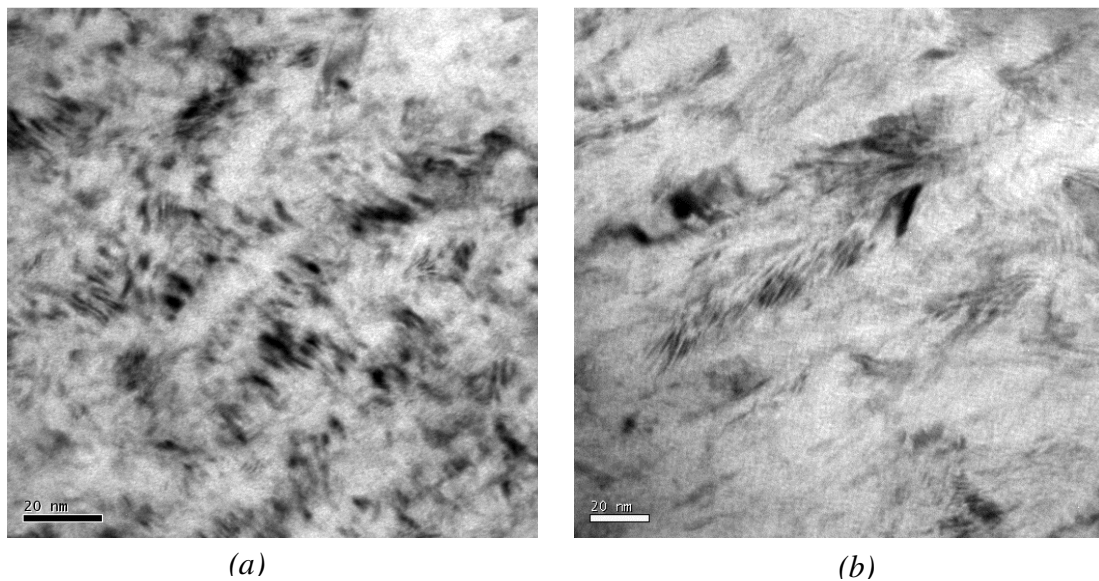


Figure IV.16 : Clichés champ clair MET de couches déposées à 25 °C (a) et à 400 °C (b).

À une température de dépôt de 600 °C, on continue à observer un arrangement plus marqué en plans parallèles (fig. IV.17(a)). L'angle entre ceux-ci, que l'on retrouve périodiquement, tend à confirmer que l'arrangement structural se rapproche de celui d'un alliage de structure martensite. La vue en tranche de cette couche (fig. IV.17(b)) est une image champ sombre avec alignement sur les mêmes plans cristallographiques que la figure (a) : elle met en évidence, pour des dépôts en température, une croissance colonnaire de grains cristallisés.

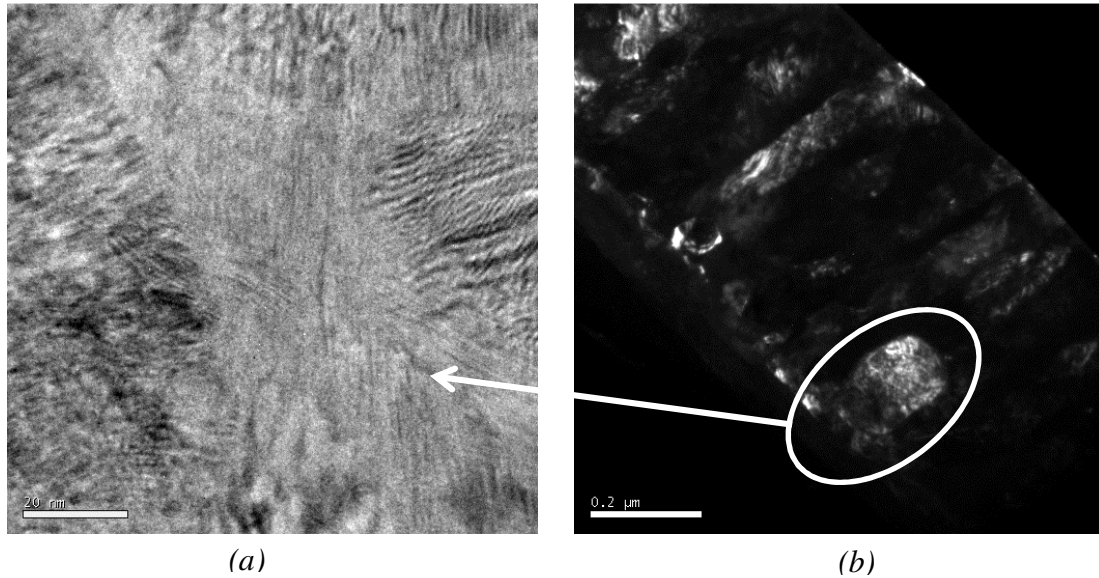


Figure IV.17 : Clichés MET champ clair (a) et champ sombre (b) de couches déposées à 600 °C. Le cliché (a) est un agrandissement d'un grain de la couche représenté sur le cliché (b).

Le cliché ci-dessous (fig. IV.18) est obtenu en champ clair sur un film recuit à 400 °C pendant 21,6 ks. Comme pour la microstructure observée sur les films déposés à 400 °C, on remarque un arrangement en aiguilles selon une même orientation.

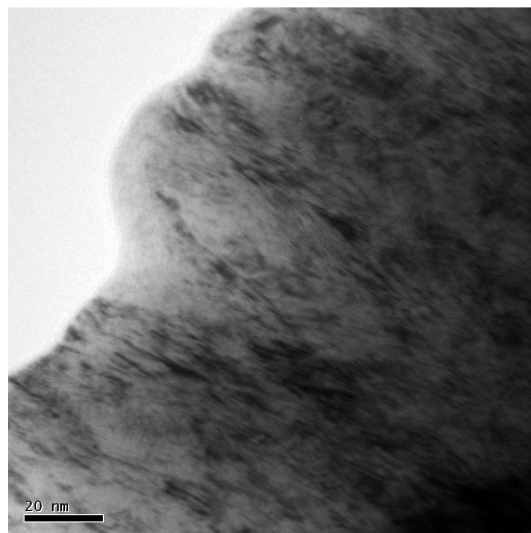


Figure IV.18 : Cliché MET champ clair d'une couche recuite à 400°C.

Les observations d'un grain de l'échantillon recuit à 600 °C pendant 21,6 ks mettent en évidence une orientation caractéristique des plans atomiques ainsi qu'un arrangement périodique. Ces clichés particuliers ne s'observent que sur des alliages aux propriétés d'AMF (fig. IV.19). On remarque également la présence d'une couche à l'interface entre le film et le substrat. Cette couche est formée de grains ovales de $200 \times 100 \text{ nm}^2$ illustrés sur la figure IV.19(a). Ceux-ci sont formés de rangées atomiques organisées en macles caractéristiques de la martensite (annexe 4) [67, 68].

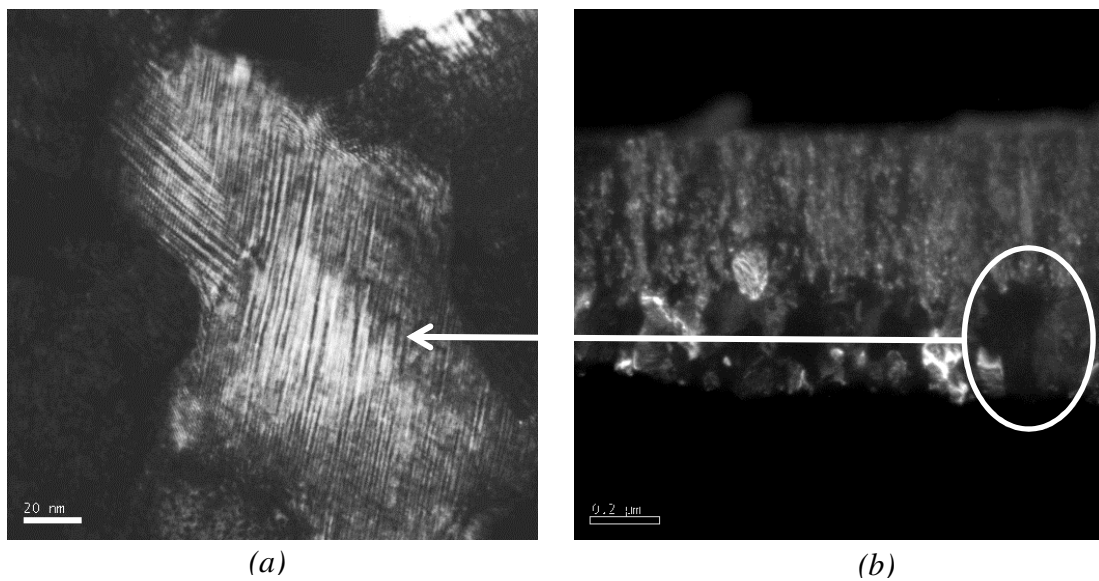


Figure IV.19 : Clichés MET d'un grain (a) et d'une tranche (b) d'un film d'épaisseur 1 µm recuit 21,6 ks à 600°C. Le cliché (a) est un grain de la couche représenté sur la figure (b). Le masque de diffraction est différent sur les deux clichés.

Si l'on compare les images des tranches de films non-recuits, recuits pendant 21,6 ks et recuits pendant 36 ks (fig. IV.20), on observe que le mécanisme de « changement » de phase s'opère par nucléation de grains compris entre 100 nm et 200 nm sur l'épaisseur de la couche (en partant du substrat). Ce phénomène nous amène à penser qu'il existe un gradient de température lors du recuit. Celui-ci est inhérent à notre système de chauffage se faisant en face arrière du porte substrat. La couche non-recuite est composée de très fines colonnes observables tout au long de son épaisseur. La couche recuite pendant 21,6 ks à 600 °C révèle la présence de grains ovales non réguliers à l'interface et de colonnes d'un diamètre de 50 nm en surface. Enfin, la couche recuite pendant 36 ks à 600 °C est composée de grains de diamètres 100 nm sur toute son épaisseur. On remarque toutefois que le gradient de température permet d'initier la nucléation des grains à l'interface mais qu'il n'est pas responsable de la transformation du film. En regard du temps de recuit de l'ordre du ks, on

rappelle que le gradient de température n'évolue pas avec la durée de celui-ci, on peut donc affirmer que la seule contribution à prendre en compte pour la transformation du film est la durée du recuit.

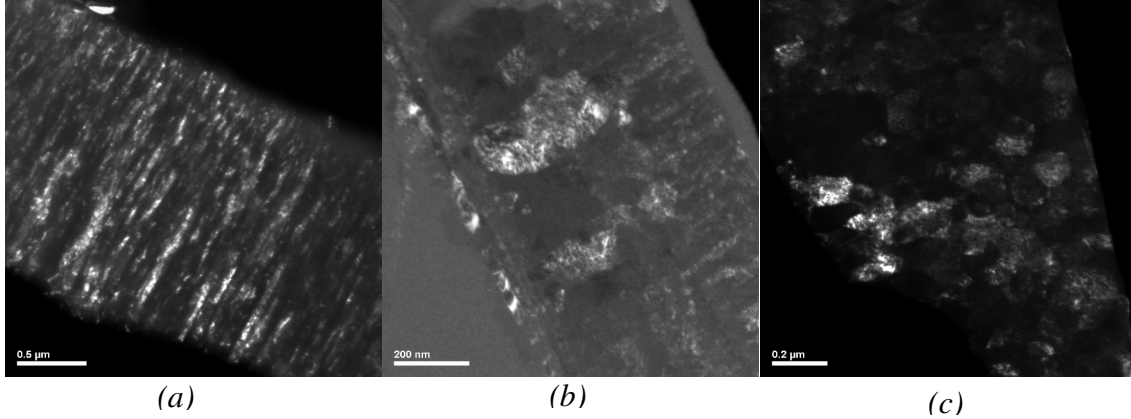


Figure IV.20 : Clichés MET de tranches des couches non-recuites (a), recuites durant 21,6 ks à 600 °C (b) et durant 36 ks à 600 °C (c). Les épaisseurs des couches sont respectivement 1,5 μm , 1 μm et 1 μm .

Les images MET des couches nous permettent d'atteindre des résolutions atomiques ; elles mettent en évidence que seules les couches recuites pendant 36 ks à 600 °C sont totalement cristallisées en structure martensite. Il existe une relation entre la durée du recuit et l'épaisseur de la couche à transformer, la température optimisée des traitements thermiques est de 600 °C comme explicité dans la littérature [69].

IV.3 Caractérisation structurale

La structure cristallographique des films a été caractérisée par diffraction des rayons X. En parallèle, la réalisation de figures de Laue par microscopie électronique en transmission a été envisagée afin d'approfondir l'étude structurale. Nous aborderons les résultats dans le paragraphe suivant.

Les analyses préliminaires des clichés de diffraction nous ont permis de définir une zone angulaire utile comprise entre 40° et 50° . Dans cette plage, les simulations de diffractogrammes sur matériaux massifs réalisées par V.A. Chernenko et M. Kohl [19] mettent en évidence la présence de nombreux pics de diffraction pour les différentes phases de martensite et jusqu'à neufs pics pour la phase martensite périodique 14M (fig. I.14). D'après la base de données cristallographique *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*, fiche 00-050-1518 (annexe 3), le pic témoin de la phase austénite cubique se situe à $43,9^\circ$. Dans notre cas, on observe un pic asymétrique à $43,15^\circ$ sur les diffractogrammes des couches pulvérisées à 120 W et 1 Pa (fig. IV.21 (a)). La présence d'un seul pic témoin est synonyme d'une texturation de la couche suivant un axe cristallographique. L'asymétrie du pic témoigne de la contribution de plusieurs phases, on peut alors émettre deux hypothèses. Le pic résultant est composé d'un pic étroit à $43,15^\circ$ et d'un pic large à $43,9^\circ$; le film serait donc composé de grains d'austénite et de grains de martensite de plus grande taille que l'on appellera *martensite (a)*. On peut aussi envisager le cas où la couche est composée uniquement de grains de martensite périodique 14M (fig. I.14 (b)). Une figure de Laue de ce film est illustrée sur la figure IV.21 (b), la zone d'analyse se situe proche du substrat afin d'observer les plans diffractant du substrat et de la couche. Les points de forte intensité suivent un arrangement périodique, ce qui correspond à un matériau monocristallin, ces-derniers sont donc attribués au substrat en silicium. Les points diffus situés sur les cercles concentriques correspondent à la couche. Cette analyse locale à l'interface permet d'authentifier la nature des spots afin de cibler au mieux l'interprétation des résultats à venir. Les taches de diffraction issues du film sont composées de plusieurs contributions : un cercle de forte intensité composé de plusieurs spots diffus et plusieurs cercles d'intensité moindre. À partir de ces observations, on peut affirmer que le film est composé de plusieurs phases constituées de grains faiblement texturés.

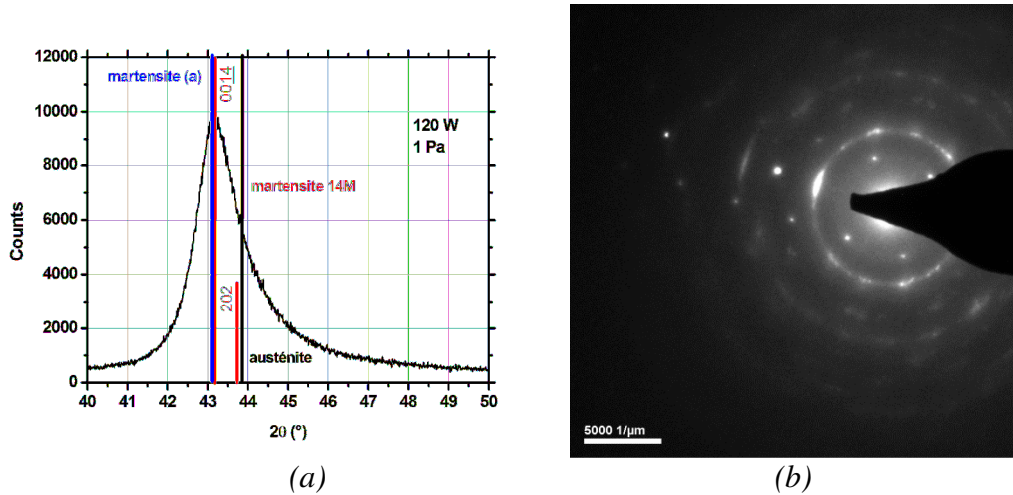


Figure IV.21 : Diffractogrammes de rayon X ($\theta/2\theta$) pour un film pulvérisé à 120 W et 1 Pa. (a) En bleu, rouge et noir sont représentés les pics caractéristiques des phases martensite (a), martensite 14M et austénite. (b) Cliché de diffraction réalisé par MET.

L'étude de l'influence de la puissance sur les échantillons élaborés à 0,45 Pa (fig. IV.22(a)) nous révèle qu'elle n'a aucune influence sur la structure. Pour la série réalisée sous une pression de 1 Pa (fig. IV.22(b)), on observe une diminution de la largeur du pic à mi-hauteur sur l'échantillon pulvérisé à 40 W. Cette dernière donne une information sur la taille de grain au sein du film : on peut donc affirmer que les grains de cette couche sont de plus grande taille que ceux des couches pulvérisées à 80 W et 120 W.

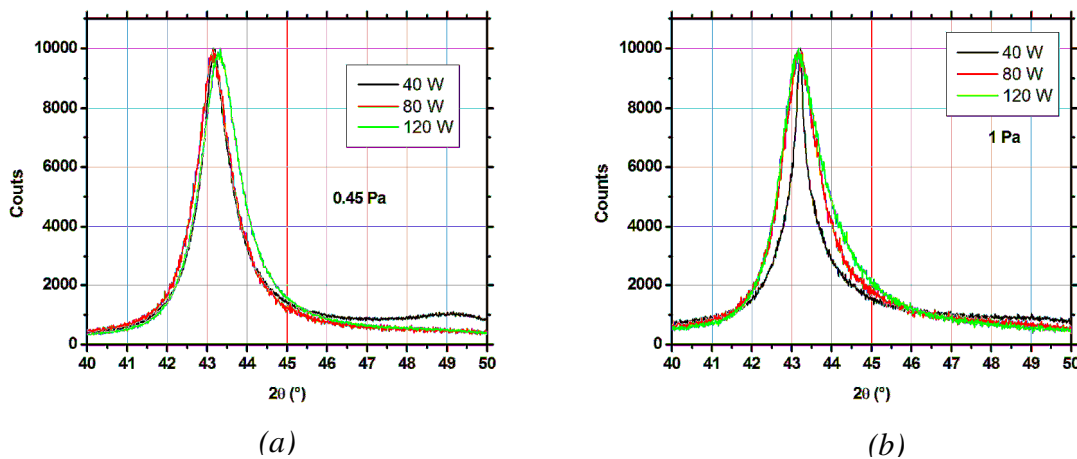


Figure IV.22 : Diffractogrammes de rayon X ($\theta/2\theta$) pour des films pulvérisés à des puissances de 40 W, 80 W et 120 W à 0,45 Pa (a) et 1 Pa (b).

De manière analogue à l'étude sur la puissance, les clichés de diffraction obtenus lors de l'étude sur la pression ne révèlent aucun changement de structure. Les largeurs à mi-hauteur

varient avec la pression conformément à l'analyse de la rugosité *rms* abordée plus tôt dans ce chapitre.

En comparaison avec le film déposé à 0,45 *Pa*, on observe sur les figures de Laue du film pulvérisé à 1 *Pa*, une augmentation de l'intensité des cercles de diffraction (fig. IV.23). La polycristallinité de ce dernier est considérée comme plus importante. On remarque cependant que les cercles de diffraction ne sont pas « pleins », l'apparition de multiples spots de diffraction sur un même cercle témoigne de la présence de grains « désorganisés » d'une même orientation.

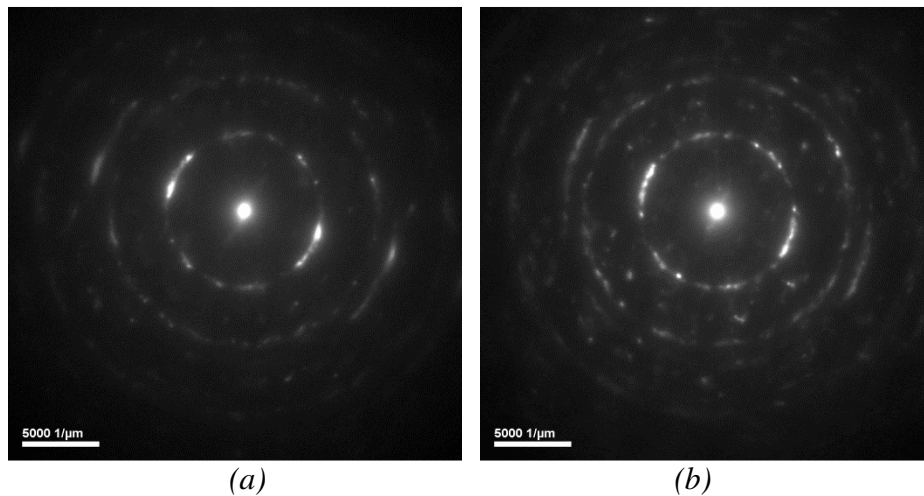


Figure IV.23 : Diagrammes de Laue réalisés au MET sur une couche déposée à 120 W – 0.45 Pa (a) et sur une couche déposée à 120 W – 1 Pa (b).

Les diffractogrammes réalisés sur les couches déposées en température et une puissance de 120 W mettent en évidence une augmentation de la largeur à mi-hauteur lorsque la température augmente de 25 °C à 200 °C (fig. IV.24). La contribution thermique a pour effet de diminuer la taille des grains. A 400 °C, les films déposés sont totalement polycristallins. Le signal plus bruité ainsi que l'évolution du rapport entre l'intensité maximum du pic et la ligne de base est observé pour des films déposés à 0,45 *Pa* et à 1 *Pa*. A 600 °C, le pic se positionne au-delà de 44,4° et perd son asymétrie. On peut affirmer être en présence d'une autre phase de martensite que l'on appellera *martensite (b)*.

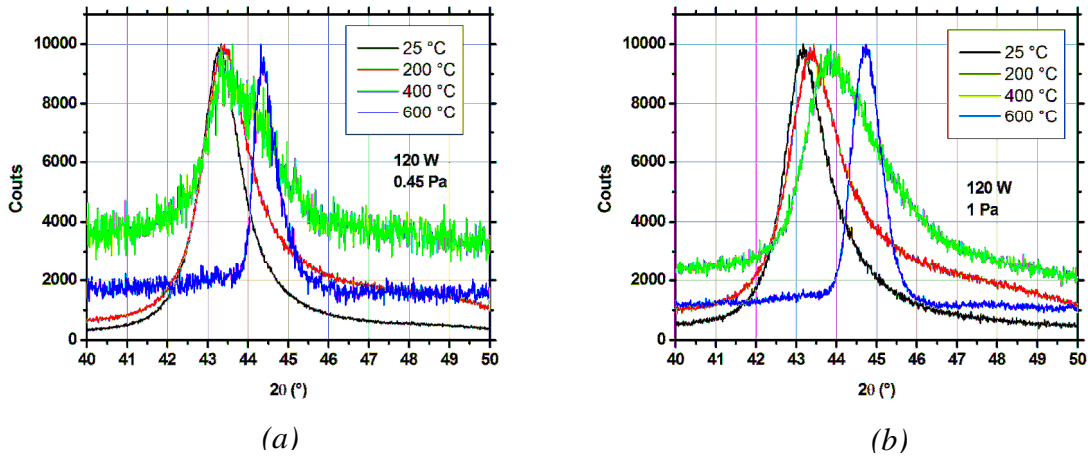


Figure IV.24 : Diffractogrammes de rayon X ($\theta/2\theta$) pour des films pulvérisés à des températures comprises entre 25 °C et 600 °C : (a) films 120 W / 0,45 Pa et (b) films 120 W / 1 Pa.

On retrouve ces changements de comportement sur les figures de Laue. On observe sur la couche déposée à 400 °C, un cercle plein de forte intensité et plusieurs cercles de faible intensité (fig. IV.25(a)). Ces clichés sont caractéristiques d'un matériau quasi-amorphe. On rappelle que sur les images MET champ clair figure IV.16, les films déposés à 400 °C sont composés de fines aiguilles (en noir sur l'image) noyées dans une matrice « désorganisée ». Pour une température de dépôt de 600 °C, on observe plusieurs cercles composés de points diffus (fig. IV.25(b)). En accord avec les analyses de DRX et de microstructure (fig. IV.17(b)), on affirme que la couche déposée à 600 °C est composée d'une phase *martensite* (b) de grains arrangés selon une structure colonnaire. D'autre part, la phase *martensite* (a) est attribuée aux fines aiguilles.

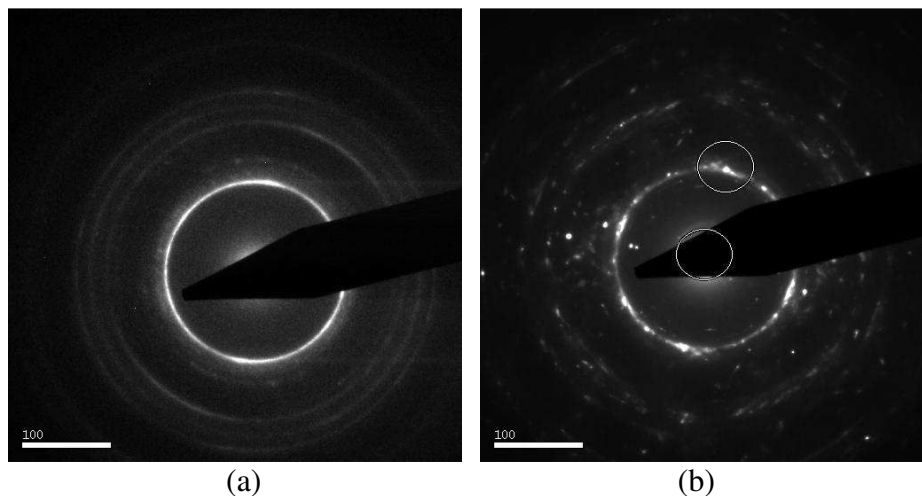


Figure IV.25 : Diagrammes de Laue réalisés au MET sur une couche déposée à 400 °C - 120 W - 0.45 Pa (a) et sur une couche déposée à 600 °C - 120 W - 1 Pa (b).

Pour les films déposés à 600 °C et 1,2 Pa (fig. IV.26 (a)), on est en présence des deux phases *martensite (a)* et *martensite (b)* se trouvant dans une matrice amorphe. Si l'on augmente la pression à 2 Pa, on observe la nucléation d'une phase *martensite (b)* prédominante (fig. IV.26(b)). Comme observé tout au long de cette étude, les couches déposées à une pression de travail supérieure ou égale à 1,2 Pa ne suivent pas les modèles linéaires des couches déposées à plus basse pression. En plus d'une influence sur la composition, le changement de régime de pulvérisation induit aussi des défauts en termes de structure cristallographique.

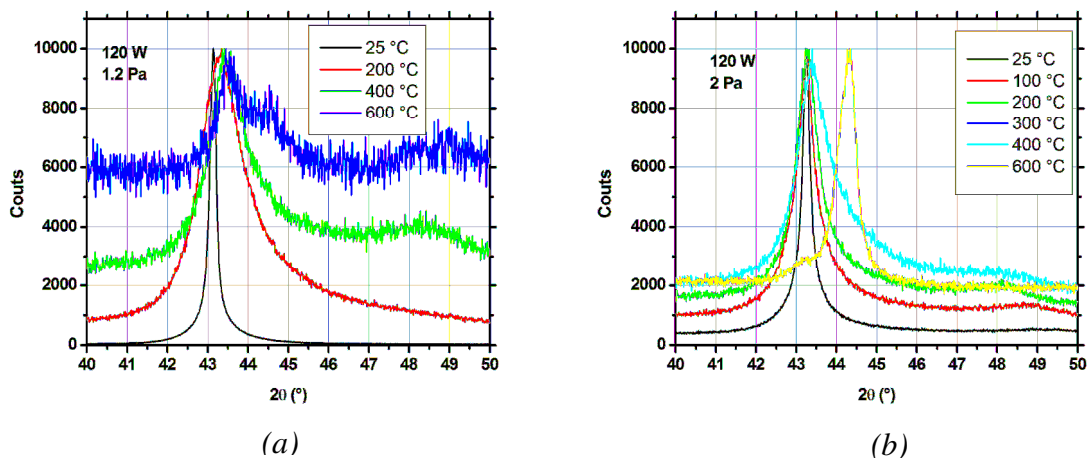


Figure IV.26 : Diffractogrammes de rayon X ($\theta/2\theta$) pour des films pulvérisés à des températures comprises entre 25°C et 600°C : (a) films 120 W / 1,2 Pa et (b) films 120 W / 2 Pa.

Pour conclure, les films déposés à 600 °C et à une pression inférieure à 1,2 Pa, nous permettent d'obtenir des films de structure *martensite (b)*.

Les diffractogrammes réalisés sur les couches recuites mettent en évidence la même température caractéristique de 600 °C (fig. IV.27). Sur les couches pulvérisées avec une pression de travail de 0,45 Pa, on est en présence d'une couche biphasée caractérisée par la présence des pics de la *martensite (a)* (43,15°) et d'une autre phase que l'on appellera *martensite (c)* dont le pic témoin se situe à 44,4°. Cette dernière n'est pas attribuée à la *martensite (b)*, malgré la position de son pic caractéristique se situant au même angle. Cette phase étant obtenue par recuit, il est utile de la différencier.

On rappelle qu'à partir de l'analyse morphologique de cet échantillon (figure IV.19), on a observé 2 couches de microstructures différentes, l'une colonnaire et l'autre granulaire. On

peut affirmer à présent que ces couches sont structurées respectivement en phase *martensite* (a) et *martensite* (c). Sur la figure (b), on reporte les résultats obtenus pour des films déposés à 1 Pa. À 600 °C, on note l'apparition de la phase martensite mais une durée de recuit 21,6 ks ne suffit pas à transformer totalement la couche.

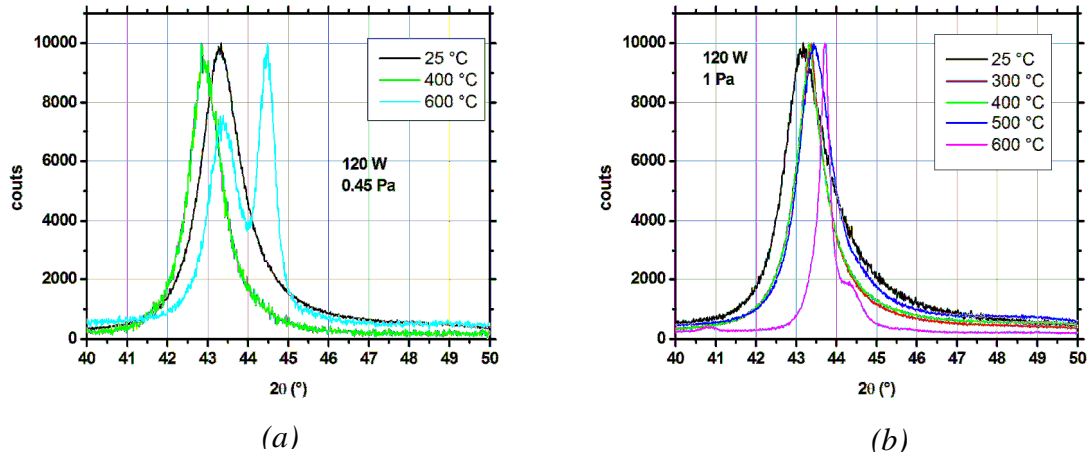


Figure IV.27 : Diffractogrammes de rayon X ($\theta/2\theta$) pour des films recuits 21,6 ks à des températures comprises entre 25 °C et 600 °C : (a) films 120 W / 0,45 Pa et (b) films 120 W / 1 Pa.

Les deux diffractogrammes de la figure IV.27 nous permettent de mettre en évidence l'influence de la pression sur les couches recuites. La diminution de la pression facilite la formation de la phase *martensite* (c). La rugosité, plus faible à basse pression qu'à haute pression, témoin de colonnes de diamètres également plus petits, privilégie la diffusion des atomes. Les colonnes de plus grands diamètres offrent un plus grand coefficient de collage (la proportion volumique d'atomes « liés » est plus importante), il en résulte donc un changement de structure plus lent.

Les analyses de diffraction par MET nous permettent d'étudier la cristallographie de manière plus locale. On réalise des essais sur la partie colonnaire et sur la partie granulaire présentés respectivement sur la figure IV.28(a) et la figure IV.28(b). Le diagramme de Laue de la partie supérieure du film est caractéristique de la *martensite* (a) avec la présence de cercles composés de spots diffus (fig. IV.23(a)). Les analyses de la partie inférieure de la couche révèlent l'apparition de groupe de plusieurs spots (trois, quatre) entourés en blanc sur la figure IV.28(b). Cet arrangement est caractéristique d'un début d'arrangement périodique de la structure.

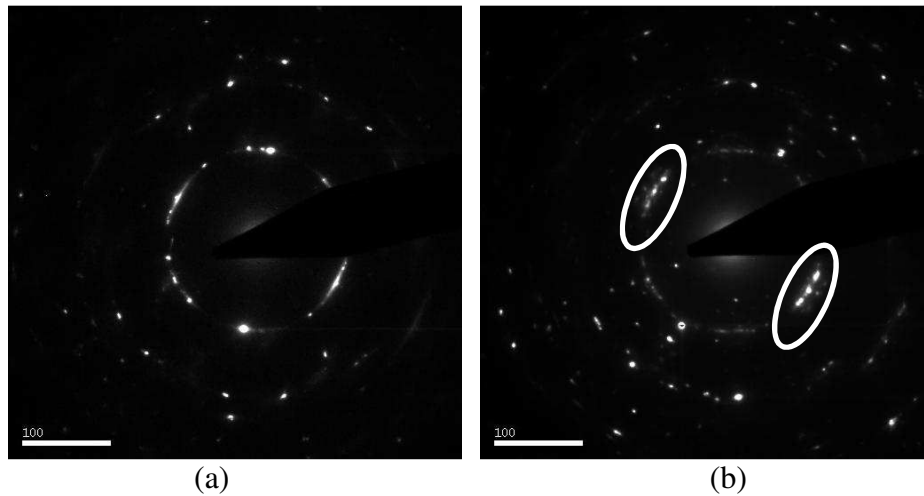


Figure IV.28 : Diagrammes de Laue réalisés au MET sur une couche recuite à 600 °C pendant 21,6 ks (120 W – 0,45 Pa), (a) analyse de la partie supérieure de la couche et (b) analyse de la partie inférieure de la couche. Les zones entourées représentent des arrangements périodiques de plan atomiques.

Il est alors intéressant d'analyser l'évolution de la structure cristallographique en fonction de la longueur des recuits. Ces résultats sont reportés sur la figure IV.29. Pour cela, on a utilisé des films déposés à 120 W et 1 Pa. Dans ces conditions d'élaboration, le film recuit pendant 21,6 ks à 600 °C n'est pas transformé, il sera donc plus aisé d'apprécier l'influence du temps de recuit. Le film testé possède le pic caractéristique de la *martensite* (a) après 21,6 ks de recuit (fig. IV.29(a)). Après 36 ks de recuit, nous sommes en présence du pic de la phase *martensite* (c) (fig. IV.29(b)). La forme du pic indique que la couche est fortement texturée selon une orientation préférentielle.

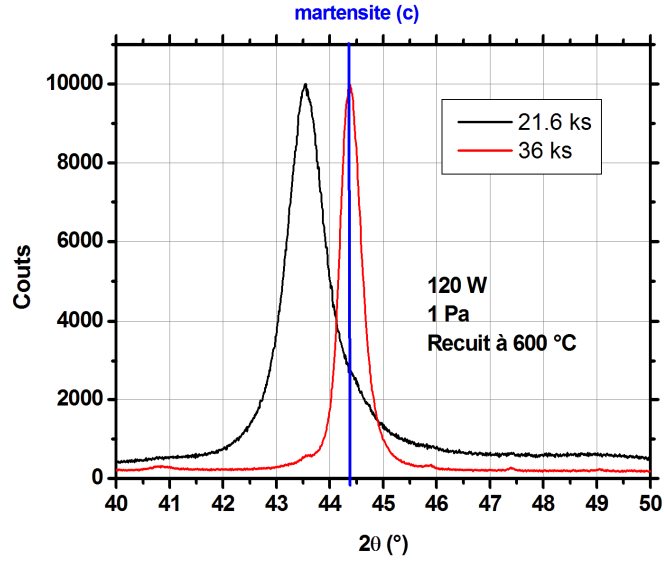


Figure IV.29 : Diffractogramme de rayon X ($\theta/2\theta$) pour des films recuits durant 21,6 ks et 36 ks à 600 °C. Condition d'élaboration 120 W / 1 Pa.

Le diagramme de Laue effectué sur une couche déposée à 120 W / 1 Pa recuite pendant 36 ks à 600 °C est illustré sur la figure IV.30. On observe la présence de rangées atomiques de même orientation cristallographique (elles diffractent) mais désalignées avec le plan image. Ce cas de figure est caractéristique de l'arrangement modulé et périodique des AMF de Ni_2MnGa (annexe 5) [67, 70]. On renomme la *martensite (c)* en *martensite périodique (c)*.

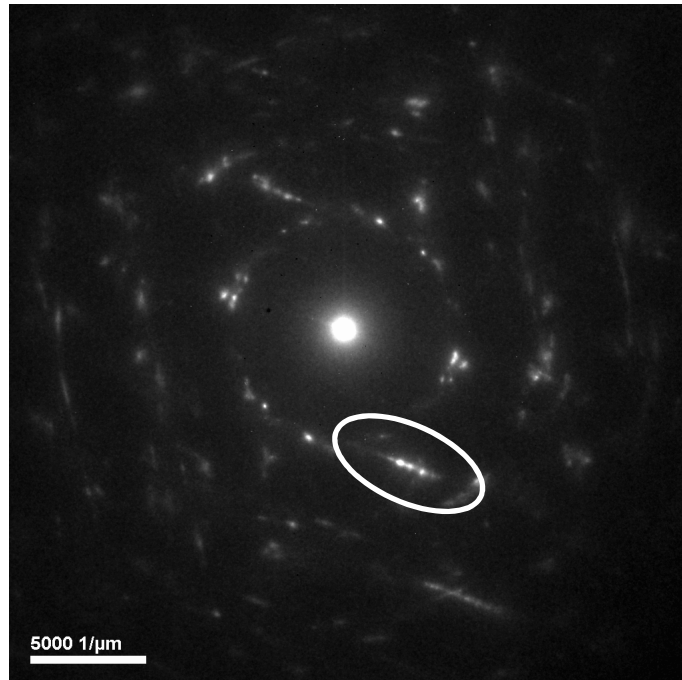


Figure IV.30 : Diagrammes de Laue réalisés au MET sur une couche recuite durant 36 ks à 600 °C.

Au début de ce paragraphe, deux hypothèses sur la nature cristallographique de la couche non traitée thermiquement (fig. IV.21) ont été émises. Nous venons de voir que la figure de Laue caractéristique d'une phase périodique est composée de spots groupés suivant une direction privilégiée, ce qui n'est pas observé sur la figure IV.21(b). On en conclut que les films déposés à $120\text{ W} - 1\text{ Pa}$ non traités thermiquement ne sont pas structurés en phase martensite périodique 14M mais composés d'un « mélange » de grains de *martensite (a)* et d'austénite.

À partir des diverses observations de structures, on a défini un modèle comprenant trois types de martensite, que nous avons nommés arbitrairement. Les couches non traitées thermiquement sont structurées en phase *martensite (a)*. Les traitements thermiques de l'ordre de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ permettent d'obtenir des films de structure *martensite (b)* pour les dépôts en température et *martensite périodique (c)* pour les films recuits. On remarque que la durée du recuit nécessaire à la transformation d'une couche de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ sur toute son épaisseur est de 36 ks (10 heures).

IV.4 Caractérisation mécanique des films

IV.4.1 Nano-indentation

Dans ce paragraphe, nous allons discuter des résultats obtenus par caractérisation mécanique. Comme décrite dans le second chapitre, la mesure des déformations de poutres encastrées-libres et les mesures de nano-indentation nous permettent de déterminer l'état de contrainte des films ainsi que leur module d'Young correspondant.

La figure IV.31 représente l'évolution du module d'indentation E_{ind} en fonction de la profondeur d'indentation (h). Les courbes sont obtenues à partir de cycles de charge/décharge sur de la silice (matériau référence), sur de la martensite à l'état massif et sur une couche mince de $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$ traitée thermiquement ($1\ \mu m < e_f < 1,5\ \mu m$), respectivement en ronds noirs, carrés blancs et losanges gris. On remarque que le module d'indentation de la silice est de $85\ GPa$ quel que soit h et la séquence de chargement. Les disparités mesurées pour des profondeurs d'indentation inférieures à $20\ nm$ sont attribuées à la rugosité de surface des échantillons. Les mesures réalisées sur les AMF révèlent une augmentation du module avec la profondeur d'indentation lors des cycles charge/décharge contrairement à l'échantillon en SiO_2 . Ce phénomène est certainement causé par la réorientation de macles de martensite préexistantes dans le matériau (dans le champ contrainte généré sous l'indenteur) [71]. En augmentant encore la profondeur d'indentation, on atteint un seuil de saturation. À ce moment, tous les sites de réarrangement de macles sont orientés dans le champ de contrainte et l'on peut définir l'alliage comme « durci ». Lors de la décharge, on observe une diminution du module d'indentation qui correspond au réarrangement des macles qui retrouvent leur configuration initiale. On peut alors supputer que les couches de structure martensite (traitées thermiquement) présentent un comportement mécanique typique d'un matériau AMF.

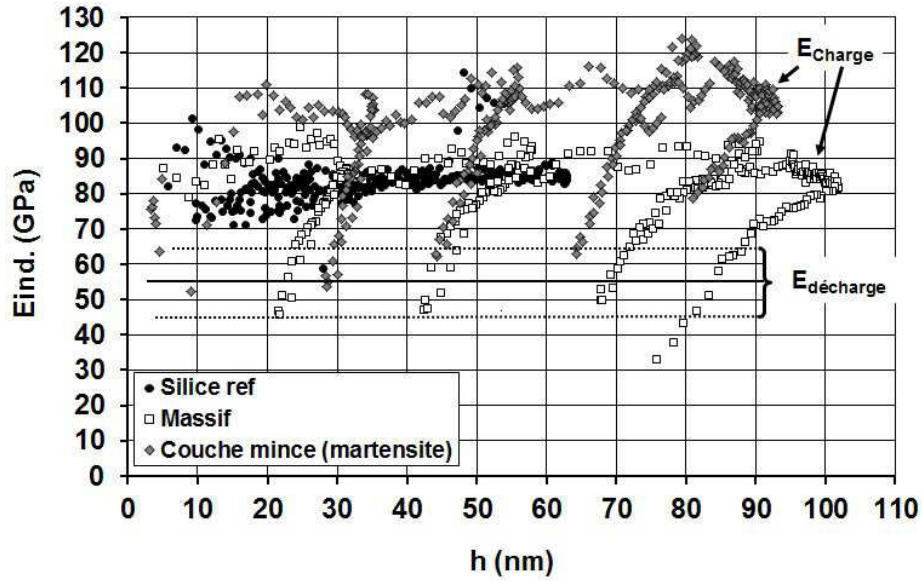


Figure IV.31 : Module d'indentation (GPa) en fonction de la profondeur d'indentation (nm). Les séquences de charge/décharge de l'indenteur réalisées sur un substrat en silice SiO_2 , sur du Ni_2MnGa massif et sur une couche mince de $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ de structure martensite sont reportées.

À partir des courbes de charge/décharge, on réalise des histogrammes des mesures de module pour une profondeur donnée. Un exemple est reporté sur la figure IV.32 : les histogrammes mesurés pour 2 séries de 127 essais à des profondeurs de 25 nm et 50 nm sont représentés en ronds noirs et carrés gris. Le module d'indentation du silicium (176 GPa) est annoté sur le graphique afin d'être discriminé de l'analyse. Sur un film déposé à 25 °C et pour $h = 50$ nm, 24 % des essais de mesure fournissent une valeur de 155 GPa et 12 % correspondent à une valeur de 195 GPa. Ces deux contributions témoignent de l'inhomogénéité de la couche : on peut alors supposer qu'il existe deux matériaux aux propriétés mécaniques distinctes. Ce résultat peut être corrélé avec l'analyse DRX de paragraphe IV.3 (fig. IV.21), où l'on observe une asymétrie du pic de diffraction sur les films non traités thermiquement. La contribution de la phase de plus faible module peut être attribuée à son état cristallin, qui est alors considéré comme amorphe.

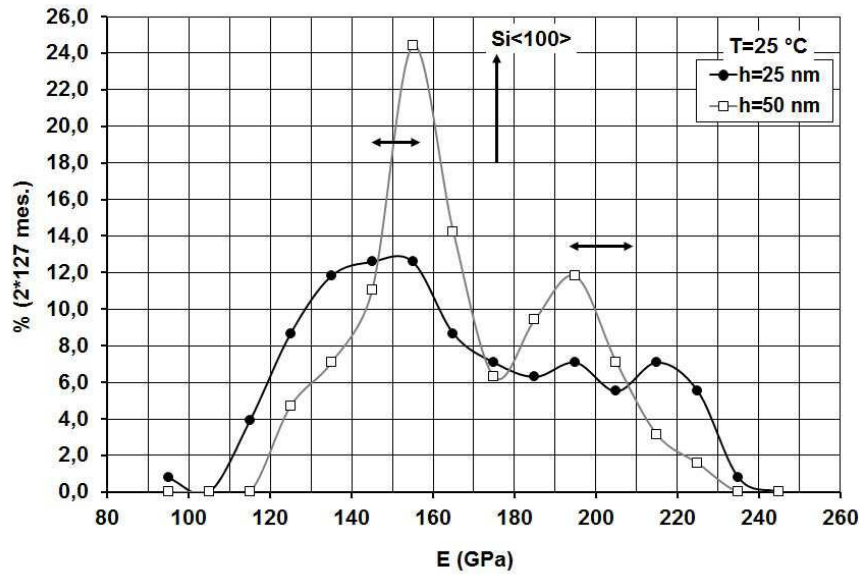


Figure IV.32 : Histogramme de mesures de module E (GPa) pour des profondeurs d'indentation de 25 nm et 50 nm, respectivement en ronds noirs et carrés blancs. Le module d'indentation est représenté sur l'axe des abscisses et une proportion du nombre de mesures effectuées (%) sur l'axe des ordonnées. L'échantillon analysé a été élaboré à 25 °C.

Les histogrammes obtenus sur des films déposés à 600 °C (fig. IV.33) mettent en évidence l'existence d'une seule phase ayant un module de 125 GPa. Contrairement aux observations précédentes, le film caractérisé semble monophasé. On rappelle que les analyses des histogrammes nous permettent d'attribuer un module d'indentation en fonction de la profondeur d'indentation de l'analyse. Les modules considérés sont donnés pour $h = 50$ nm.

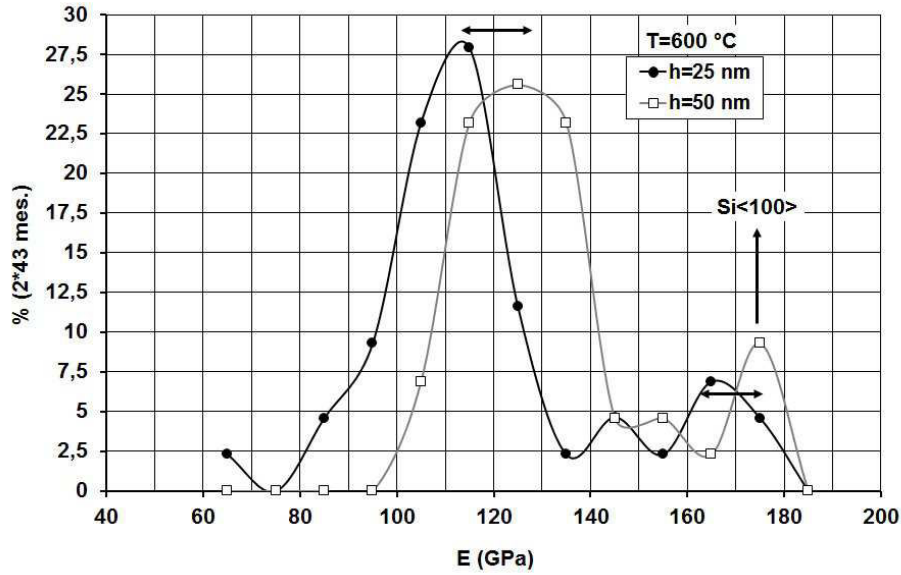


Figure IV.33 : Histogramme des mesures de module E (GPa) pour des profondeurs d'indentation de 25 nm et 50 nm, respectivement en ronds noirs et carrés blancs. Le module est représenté sur l'axe des abscisses et une proportion du nombre de mesures effectuées (%) sur l'axe des ordonnées. L'échantillon analysé a été élaboré à 600 °C.

Les mesures d'indentation permettent également d'appréhender la dureté (H) du film. De manière analogue à l'analyse des histogrammes de modules, la figure IV.34 présente les résultats obtenus sur les échantillons déposés à température ambiante et à 600 °C. Pour une profondeur de 50 nm, on attribue alors 2 duretés (8 GPa et 10,5 GPa) pour le premier échantillon et une dureté de 4,5 GPa pour le second.

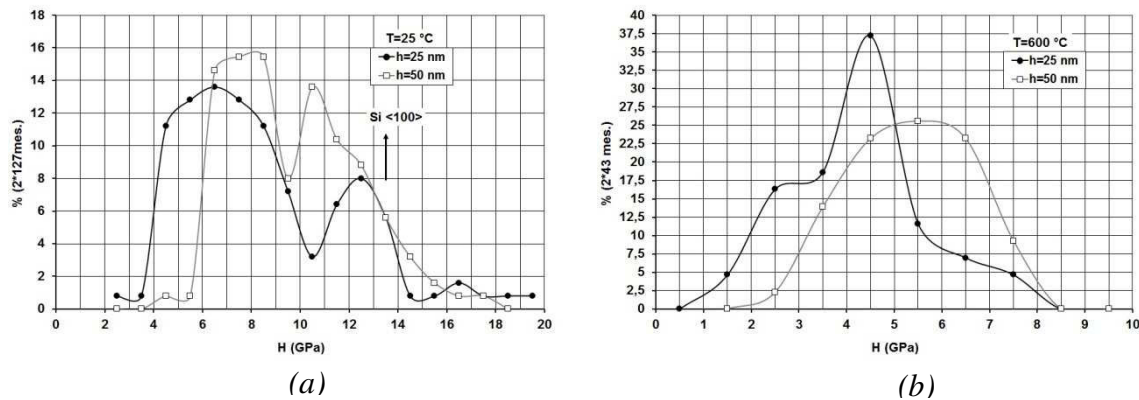


Figure IV.34 : Histogrammes de mesures de dureté H (en GPa) pour des profondeurs d'indentation de 25 nm et 50 nm, respectivement en ronds noirs et carrés blancs. Le module est représenté sur l'axe des abscisses et une proportion du nombre de mesures effectuées (%) sur l'axe des ordonnées. Les mesures sont effectuées sur des films déposés à 25 °C (a) et 600 °C (b).

On vient d'observer que les valeurs de E et H varient en fonction de la profondeur d'indentation. Cependant, il est reconnu que les valeurs représentatives d'un film mince ne sont accessibles, en première approximation, que pour des profondeurs réduites telles que $h/e_f < 10 \%$ [72, 73]. Dans les limites de ce modèle qui, rappelons-le, n'est qu'en tendance très approximative, soit pour $h/e_f = 10 \%$, on trouve des modules d'Young de 180 GPa, 140 GPa et 120 GPa, pour des échantillons respectivement non recuit, déposé et recuit à 600 °C (fig. IV.35). L'effet de substrat, imposé par les faibles épaisseurs du film, ne nous permet pas de mesurer proprement les propriétés mécaniques intrinsèques du matériau. On peut s'en approcher en extrapolant la valeur du module à $h/e_f \sim 0$. Dans ces conditions, la profondeur d'indentation est bien plus petite que celle du film. On remarque que les modules des films traités thermiquement semblent tendre vers celui du matériau massif ($E \sim 90$ GPa), ce qui confirme la présence de la phase martensite. À l'opposé, lorsque à $h/e_f \sim 1$, on mesure le module du substrat ($E \sim 180$ GPa). On remarque que les courbes tendent toutes vers cette valeur.

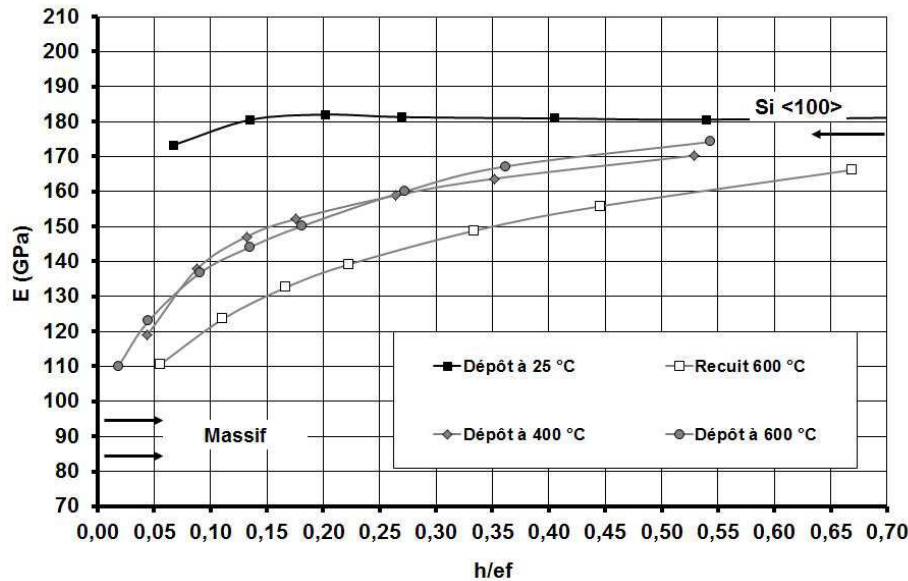


Figure IV.35 : Module d'indentation E (GPa) en fonction du rapport profondeur d'indentation sur l'épaisseur du film (h/e_f). Les modules correspondent au matériau à l'état massif, au film recuit à 600 °C et aux films déposés à 400 °C et 600 °C.

La figure IV.36 présente l'évolution de la dureté H en fonction du rapport h/e_f . Comme mentionné précédemment, l'extrapolation des courbes permet de quantifier la dureté du matériau. Cependant, l'arrondi de notre pointe Berkovich ($R \sim 300$ nm) tend à faire chuter la dureté pour les très faibles profondeurs d'indentation, rendant cette extrapolation très incertaine. Néanmoins, les couches traitées thermiquement présentent une dureté se

rapprochant de celle du matériau à l'état massif. On rappelle que pour les films minces, il existe un effet antagoniste à l'arrondi de la pointe, l'effet de taille de grain. Appelé effet de Hall-Petch, il tend à faire croître la valeur de dureté par rapport à celle du matériau massif.

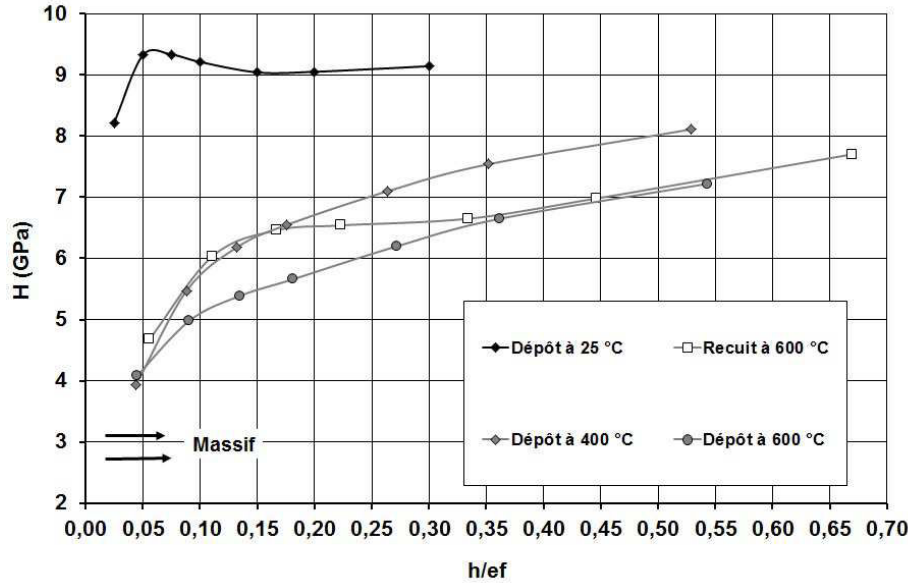


Figure IV.36 : Dureté H (GPa) en fonction du rapport profondeur d'indentation sur l'épaisseur du film (h/ef). Les duretés correspondent au matériau à l'état massif, au film recuit à 600 °C et aux films déposés à 400 °C et 600 °C.

IV.4.2 Détermination des contraintes résiduelles

Les déflexions initiales des poutres encastrées-libres sont révélatrices de l'état de contrainte moyen du film pulvérisé (paragraphe II.3.2). La figure IV.37 présente des photographies de support de poutres encastrées-libres en silicium. On rappelle que chaque support est composé de 6 poutres de 0,5 mm de largeur et de longueur comprise entre 1 mm et 4 mm. Celles-ci sont revêtues de films de Ni_2MnGa d'une épaisseur comprise entre 1 μm et 1,5 μm . Lorsque les poutres se courbent vers le haut sur la figure IV.37(a), le film présente des contraintes de tension. Dans le cas contraire, les contraintes sont d'origines compressives et les poutres sont courbées vers le bas (fig. 37(b)).

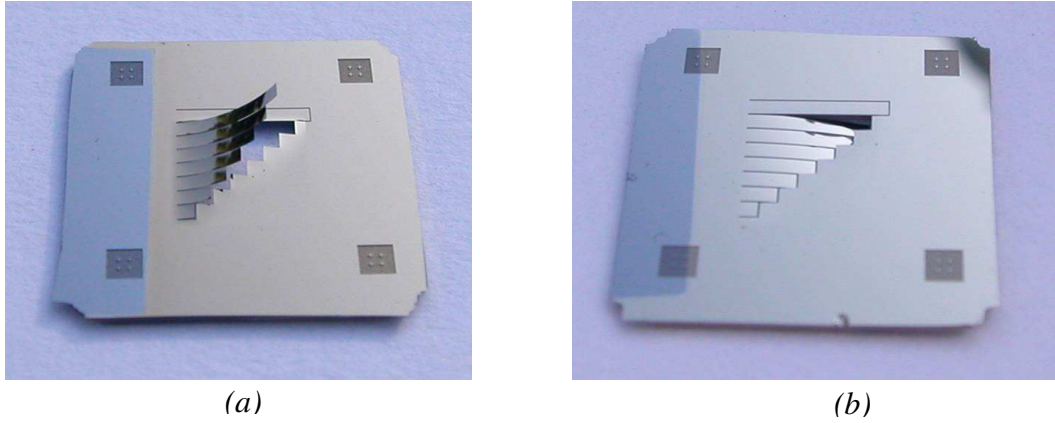


Figure IV.37 : Photographies de poutres encastrées-libres en Si revêtues d'un film de Ni_2MnGa : (a) poutres en tension et (b) poutres en compression.

Les analyses menées sur des séries d'échantillons obtenus pour diverses puissance et pression sont reportées ci-dessous (fig. IV.38). L'étude de l'influence de la puissance, représentée sur la figure (a), révèle un comportement monotone de l'évolution de la contrainte en fonction de la puissance pour des pressions de 1 Pa et 1,2 Pa. En revanche, pour les films pulvérisés à 0,45 Pa, les contraintes compressives augmentent avec la puissance. On observe sur l'analyse des résultats obtenus sur les courbes de contraintes en fonction de la pression d'argon, que les films passent d'un état compressif à un état de tensif lorsque la pression augmente (fig. IV.38(b)).

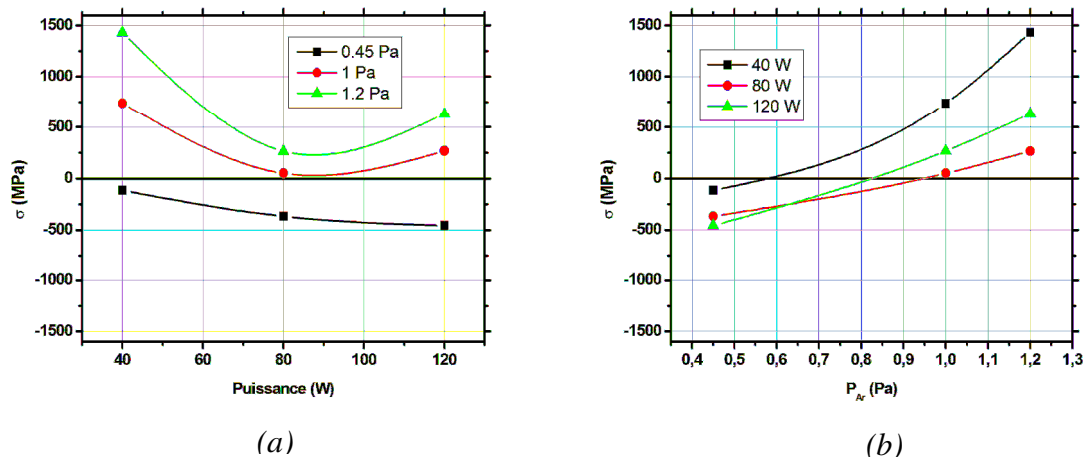


Figure IV.38 : Contraintes (MPa) en fonction de la puissance de pulvérisation (a) et de la pression d'argon (b).

Les mesures de contraintes réalisées sur les films déposés en température (fig. IV.39(a)) mettent en évidence une forte élévation du niveau des contraintes de tension à partir de 200 °C. Ceci traduit une modification de la microstructure puisque l'on récupère les contraintes

d'origine thermique. La composante intrinsèque tend donc à disparaître avec la température de dépôt ou de recuit. Comme nous avons pu l'observer tout au long de ce chapitre, les couches recuites montrent un changement de comportement à partir de 400 °C et jusqu'à 600 °C. Les études utilisant la méthode globale (Stoney non modifié) reportent les évolutions similaires avec une augmentation des contraintes de tension d'environ 1500 MPa pour un recuit à 600 °C [74].

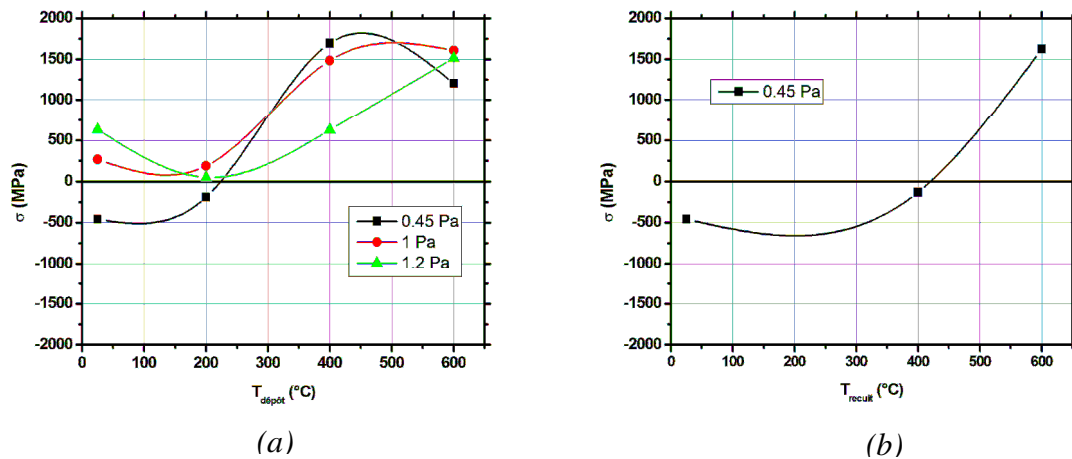


Figure IV.39 : Contraintes du film (MPa) en fonction de la température de dépôt (a) et de la température de recuit – 21,6 ks (b).

Ces différentes analyses permettent de mettre en évidence un lieu remarquable où la contrainte est nulle. Celle-ci dépend de 2 paramètres « procédés » Pression/Puissance et Pression/Température de dépôt. La mise en évidence et la connaissance de ces paramètres fondamentaux est particulièrement intéressante dans la perspective de la réalisation de MEMS où la maîtrise des niveaux de contraintes est primordiale pour la faisabilité des microsystèmes (fig. IV.40). On notera cependant que la nécessité d'effectuer un recuit post-dépôt à haute température entraîne l'apparition de fortes contraintes tensives dues au substrat en silicium.

Sur la figure (a) représentant la pression d'argon en fonction de la puissance, le lieu de contrainte nulle a été reporté. Si l'on se place à la puissance de pulvérisation souhaitée (120 W), on observe qu'il faut une pression de 1 Pa pour pulvériser un film sans contrainte. Dans la partie supérieure à la courbe, le film est dans un état de contrainte tensif et dans la partie inférieure, il est dans un état compressif. Sur la figure (b), on représente le lieu de contrainte nulle en fonction de la pression d'argon et de la température de dépôt. Les points représentés correspondent à des couches déposées pour une puissance appliquée à la cible de 120 W.

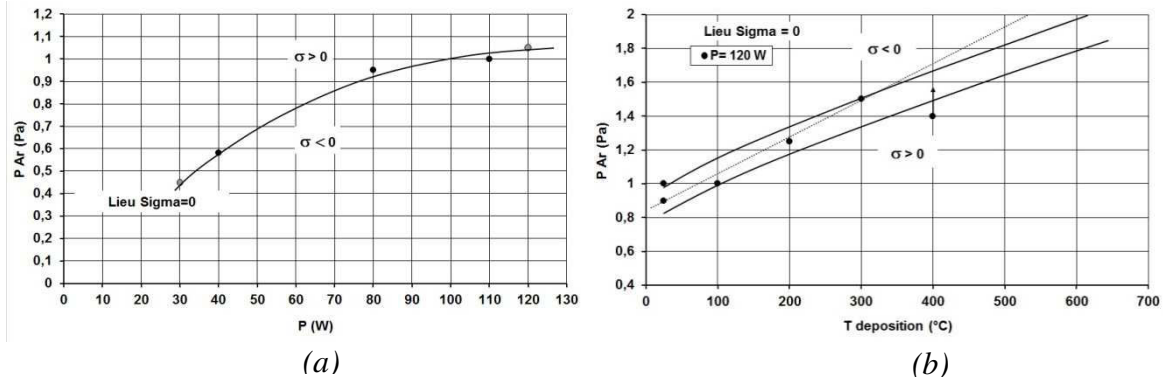


Figure IV.40 : État de contrainte en fonction des paramètres de procédé : (a) pression d'argon et puissance; (b) pression d'argon et température de dépôt.

IV.4.2 Gradient de contraintes

Des films ont été libérés de leur substrat par attaque chimique. Le rayon de courbure du film après libération est directement lié au gradient de contraintes en son sein. Dans ce paragraphe, une approche qualitative va être envisagée, les calculs du gradient de contraintes $\delta\sigma$ ne seront pas reportés dans ce manuscrit.

On présente sur la figure IV.41, les images des films libérés et élaborés à des températures de dépôt différentes (120 W – 0,45 Pa). Les couches sont posées sur du papier millimétré pour observer les amplitudes de déformation, le sens de l'enroulement est noté par des flèches. On remarque que l'état de surface des films montre des signes de corrosion due à l'attaque chimique de 10 h. Sur l'image (a), le film déposé à température ambiante est dans un état compressif, l'enroulement lors de la libération s'effectue du côté substrat. A 200 °C, le film est plan et donc exempt de contrainte (fig. IV.41(b)). Pour une température de déposition de 400 °C, le film s'enroule dans le sens opposé à l'image (a) (fig. IV.41(c)). Celui-ci est dans un état de contrainte tensile. À 600 °C, le rayon de courbure est plus grand que pour un film déposé à 400 °C, le gradient de contraintes dans le film déposé à 600 °C est donc inférieur. À partir de ces observations, on remarque qu'il existe une évolution linéaire du gradient de contraintes avec les contraintes résiduelles dans le film. Sur la figure IV.39(a), les contraintes résiduelles sont compressives à 25 °C, nulles à 200 °C et d'origine tensile à 400 °C et 600 °C. On vient de voir qu'il existe une relation linéaire entre l'évolution du gradient de contraintes et la contrainte résiduelle (explicité dans le paragraphe II.3.2).

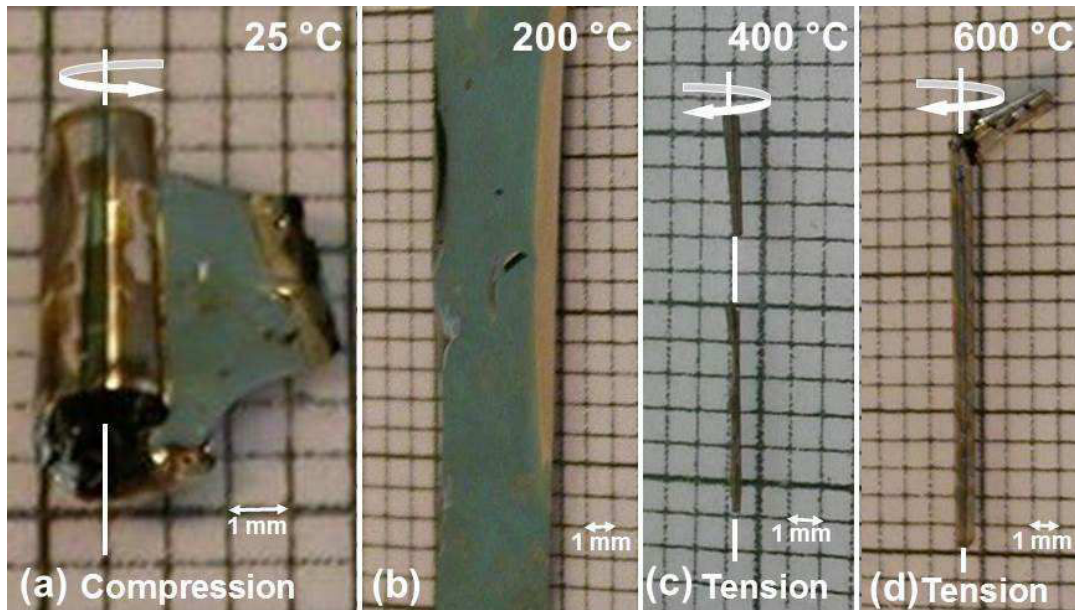


Figure IV.41 : Photographies de films libérés de leur substrat pour des températures de dépôt de 25 °C, 200 °C, 400 °C et 600 °C, respectivement les images (a), (b), (c) et (d). Les quatre films sont élaborés à une puissance de 120 W et à une pression de 0,45 Pa.

Les analyses sur le gradient de contraintes des films recuits sont reportées sur la figure IV.42. Les libérations sont effectuées après le recuit des échantillons. Comme observé précédemment, le gradient de contraintes est compressif pour le film non-recuit. Après un traitement thermique de 21,6 ks, le film possède un rayon de courbure dix fois inférieur au film recuit 36 ks, caractéristique d'un gradient de contraintes important. Si l'on se réfère aux analyses de DRX (fig. IV.27 (a)) et de microstructure (fig. IV.19 (b)), la couche est bi-phasée. En partie inférieure et supérieure, on est en présence respectivement des phases *martensite (c)* et *martensite (a)*. Ces phases aux propriétés structurale et mécanique propres induisent un fort gradient de contraintes dans le film, le comportement de la couche est analogue à celui d'un bi-lame. En revanche celui recuit 36 ks à 600 °C présente un assez faible gradient.

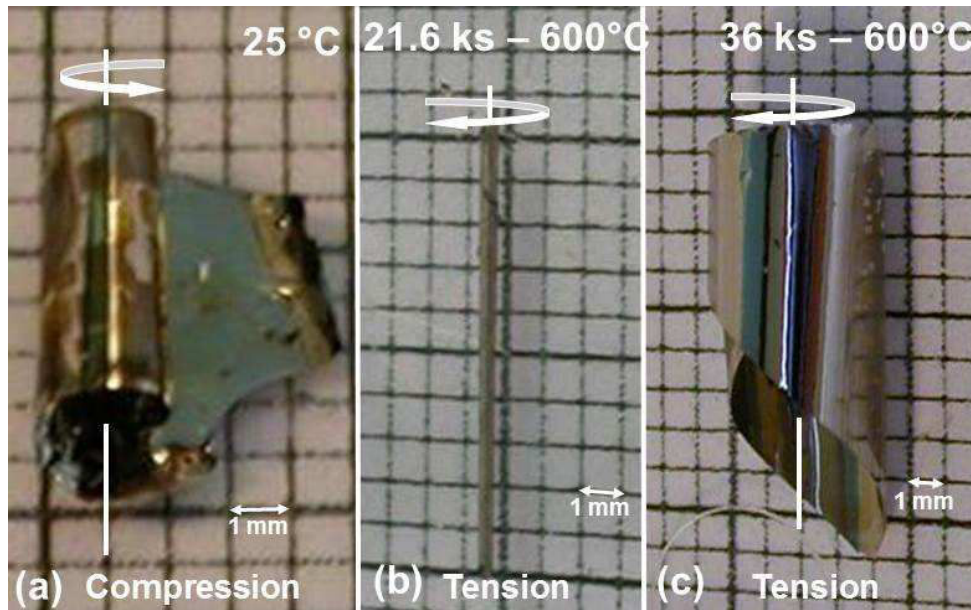


Figure IV.42 : Photographies de films libérés de leur substrat pour un film non recuit (a), un film recuit 21,6 ks à 600 °C et un film recuit 36 ks à 600 °C. Les trois films sont élaborés à une puissance de 120 W et à une pression de 0,45 Pa.

Nous avons vu dans cette partie que la caractérisation mécanique des couches permet d'obtenir des informations cruciales en termes de contraintes moyennes dans le film. Au cours des paragraphes précédents, nous avons mis en évidence que la puissance de travail la plus appropriée est de 120 W. Les considérations abordées révèlent que, pour une puissance de 120 W, la pression de gaz plasmagène idéale est de 1 Pa pour obtenir des films sans contraintes sur substrat silicium.

IV.5 Caractérisation magnétique

Comme montré précédemment, les couches déposées à 600 °C et recuites pendant 36 ks à 600 °C présentent une structure martensite susceptible de présenter des propriétés magnétiques irréversibles. Nous allons à présent aborder l'étude de ces propriétés magnétiques.

Des analyses VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ont été réalisées sur ces films. Les courbes d'aimantation des couches déposées à des températures comprises entre 25 °C et 600 °C sont reportées sur la figure IV.43. On reporte les valeurs d'aimantation pour des cycles monté/descente du champ magnétique appliqué. Les profils des courbes révèlent que ces films possèdent une très faible aimantation de saturation de l'ordre de 0,02 T. La réponse linéaire au champ magnétique du film déposé à 25 °C est caractéristique d'un matériau paramagnétique. Pour un champ magnétique appliqué compris entre -0,2 T et 0,2 T, les couches déposées en température ont une réponse non-linéaire. On observe une augmentation de l'aimantation jusqu'à arriver à un seuil de saturation. Ce changement de comportement met en évidence la différence de l'état magnétique de ces films. Toutefois, on remarque que l'aimantation de saturation est de faible niveau, la couche déposée en température reste ainsi considérée comme paramagnétique. En considérant les analyses cristallographiques précédentes, les films élaborés à 25 °C, à une puissance de 120 W et une pression de 1 Pa sont structurés en phase *martensite (a)* et considérés comme paramagnétiques. L'organisation des moments magnétiques des couches déposées en température est plus élevée que celle des films déposés à 25 °C, mais celle-ci ne suffit pas à qualifier le matériau comme étant dans un état ferromagnétique. De manière analogue à la *martensite (a)*, on définit la phase *martensite (b)* comme paramagnétique.

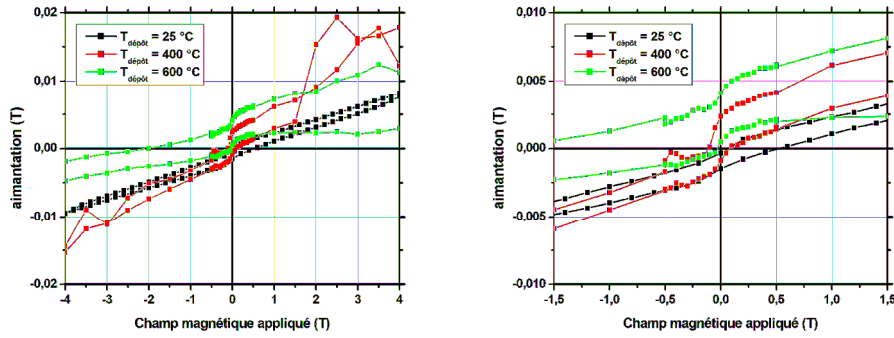


Figure IV.43 : (a) Aimantation (T) en fonction du champ magnétique appliqué (T) pour des films d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ déposés à 25°C , 400°C et 600°C . Les couches sont élaborées à une puissance de 120 W et une pression de 1 Pa . (b) Zoom de la figure (a)

Comme précédemment, on présente des analyses réalisées par VSM sur des films recuits 36 ks à 600°C ($120 \text{ W} - 1 \text{ Pa}$). Les résultats sont présentés en figure IV.44. On observe que le film traité thermiquement peut atteindre des valeurs d'aimantation à saturation de $0,75 \text{ T}$ pour un champ magnétique appliqué de 1 T . Le comportement fortement non-linéaire des courbes d'aimantation est caractéristique d'un matériau ferromagnétique. La chambre étant équipée d'un système de régulation de température, nous pouvons faire varier la température d'analyse de 10 K à 283 K . L'évolution de l'aimantation de saturation en fonction de la température ne révèle aucun changement de comportement. Les films recuits 36 ks à 600°C sont donc ferromagnétiques à température ambiante. En accord avec les observations de ce chapitre, on peut qualifier la phase *martensite* (c) comme ferromagnétique.

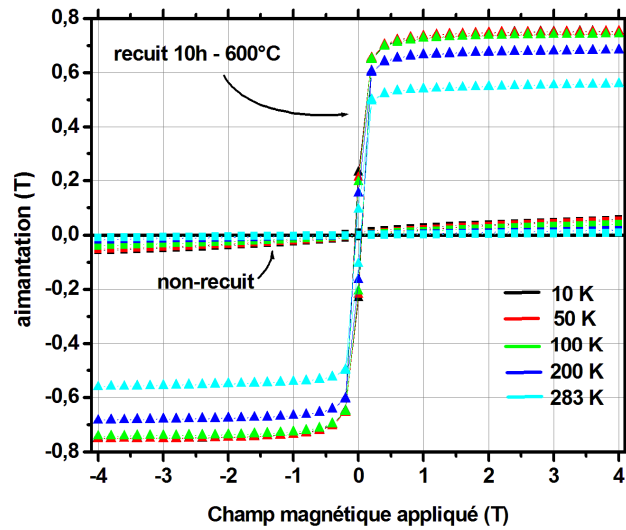


Figure IV.44 : Aimantation (T) en fonction du champ magnétique appliqué (T) pour des températures comprises entre 10 K et 283 K. Sont reportées sur la figure, les mesures réalisées sur un échantillon recuit 36 ks à 600 °C et sur un second non-recuit.

Après avoir discuté de l'état magnétique des films, on va reporter les résultats obtenus en mesurant des déformations induites sous champs magnétique. Ceux-ci ont été appliqués de façon perpendiculaire et parallèle aux poutres présentées en figure IV.37 mais dans le plan du film. Les courbes résultantes sont présentées en figure IV.45. Les analyses réalisées sur l'échantillon déposé à 600 °C mettent en évidence des déformations de même amplitude pour un champ appliqué perpendiculaire et un champ parallèle, synonyme d'une bonne isotropie. Cet état magnétique est attribué à la phase martensite cubique (non périodique). La déformation induite n'est donc pas causée par un phénomène de transition de phase martensitique mais par la réponse d'une certaine quantité d'atomes dans un état ferromagnétique. Si l'on augmente la température de dépôt jusqu'à une valeur de 800 °C (fig. IV.45 (b)), la déformation induite par un champ perpendiculaire augmente d'un facteur cinq. Une forte anisotropie magnétocristalline est ici observée. On remarque que la couche présente une saturation de l'aimantation à une valeur de 1.10^6 A/m pour un champ appliqué parallèlement.

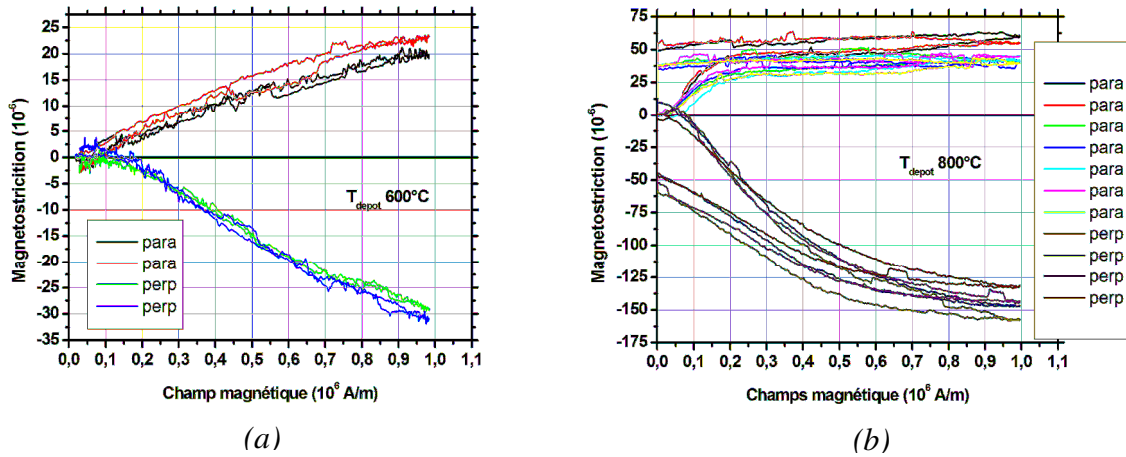


Figure IV.45 : Déformation induite sous champ magnétique en fonction du champ magnétique appliqué (perpendiculaire et parallèle à la surface) : (a) pour un film déposé à 600°C et (b) pour un film déposé à 800°C .

Les analyses réalisées sur les films recuits 36 ks à 400°C et 600°C sont présentées respectivement en figure IV.46(a) et figure IV.46(b). On remarque que la déformation maximum mesurée est de l'ordre de 17 ppm pour le film recuit à 400°C et de 350 ppm pour le film recuit à 600°C . Les deux populations d'échantillons ont une direction de déformation opposée, ce qui est à corrélérer avec les changements cristallographiques observés précédemment. On rappelle que ces films sont structurés en phases *martensite* (a) pour les films recuits à 400°C et en phase *martensite* (c) pour les films recuits à 600°C . Les amplitudes de déformation sont plus importantes pour un champ appliqué perpendiculairement au film. Cette anisotropie magnétique est provoquée par la présence d'un axe facile d'aimantation observable sur les alliages de type martensitique ferromagnétique. Ces déformations semblent iso-volumes, c'est-à-dire, que la déformation en champ perpendiculaire est l'opposée de la moitié de la déformation en champ parallèle ; ce type de déformation est caractéristique d'une contribution magnétostrictive. On peut alors affirmer que la déformation induite sous champ magnétique des couches recuites 36 ks à 600°C est à la fois d'origine magnétostrictive et causée par des propriétés d'AMF.

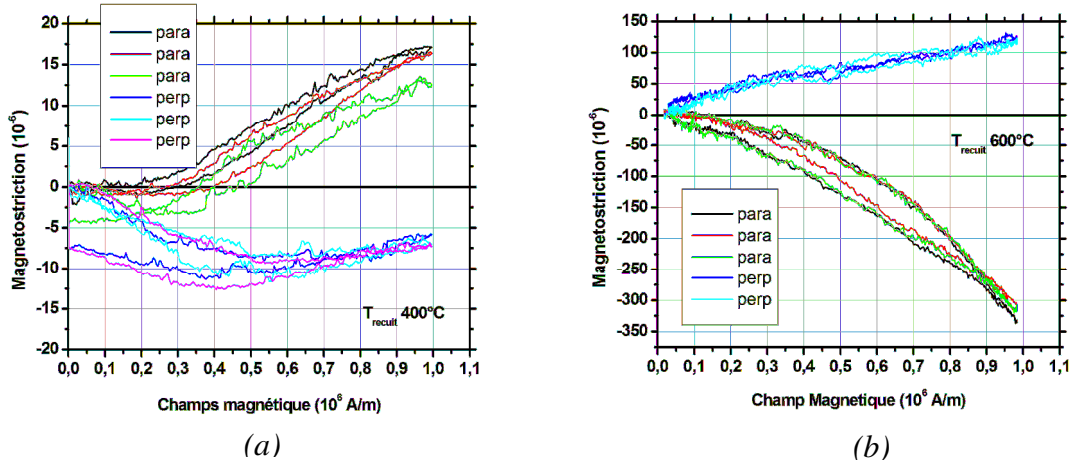


Figure IV.46 : Déformation induite sous champ magnétique en fonction du champ magnétique appliqué (perpendiculaire et parallèle à la surface) : (a) pour un film recuit à 400 °C et (b) pour un film recuit à 600 °C.

La caractérisation magnétique des films nous permet de définir les états magnétiques des phases martensites mise en évidence. Il en ressort que la *martensite (a)* et la *martensite (b)* sont dans un état paramagnétique. On suppose que la phase *martensite (b)* est la phase martensite cubique non périodique. La *martensite périodique (c)* obtenue à partir de films recuits 36 ks à 600 °C est dans un état ferromagnétique et permet d'obtenir des déformations sous champ magnétique de l'ordre de 350 ppm (pour $e_f = 1 \mu\text{m}$ et $e_{\text{poutre}} = 15 \mu\text{m}$). Celles-ci sont comparables à celles mesurées pour des films déposés sur des poutres de Mo recuits 36 ks à 800 °C (340 ppm pour $e_f = 1 \mu\text{m}$ et $e_{\text{poutre}} = 5 \mu\text{m}$) [75].

Des essais d'aimantation de films libérés ont été effectués sous champ magnétique de 200 kA.m^{-1} . Pour ce faire, des échantillons de forme rectangulaire ont été fixés sur un côté et photographiés sous champ et sans champ. Les photographies ainsi obtenues sont reportées sur la figure IV.47. Les films ne sont pas fragiles et permettent une manipulation à la main sans risque de rupture. Le film non recuit ne répond pas à la sollicitation magnétique. À l'opposé, le film recuit se déroule et s'enroule très facilement. On remarque que lors de ces essais, les films traités thermiquement révèlent une élasticité remarquable. À la suite d'une centaine d'actionnements, le film ne présente aucune trace d'écrouissage. Dans la littérature, des démonstrations ludiques de ce type ont été utilisées pour mettre en évidence l'effet mémoire de forme double sens (annexe 6) [76, 77].

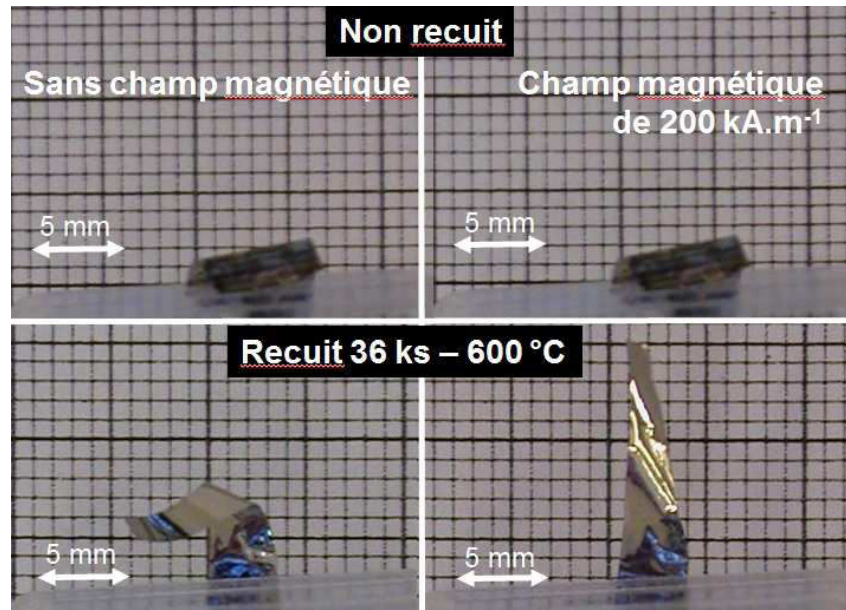


Figure IV.47 : Photographies de films libérés sans champ et sous champ magnétique de 200 kA.m^{-1} pour un film non recuit (en haut) et un film recuit pendant 36 ks à 600 °C (en bas).

Ces analyses montrent que les couches recuites à 600 °C présentent bien un comportement ferromagnétique avec des déformations induites par un champ magnétique que l'on peut attribuer à différents mécanismes : la déformation de magnétostriction, la déformation liée au réarrangement des variantes de martensite et la déformation élastique. Ces analyses magnétiques sont en accord avec les précédentes observations : les couches recuites durant 36 ks à 600 °C sont ferromagnétiques et structurées en phase martensite laissant penser que nous avons bien synthétisé un Alliage à Mémoire de Forme magnétique. Il reste à montrer que la contrainte mécanique peut déclencher la transformation de phase dans un domaine de température adapté, c'est-à-dire, de caractériser le comportement pseudo-élastique ou hyper-élastique de ces films.

Conclusion

Pour conclure ce chapitre, des paramètres caractéristiques du procédé ont été mis en évidence afin d'obtenir des couches aux propriétés d'alliage à mémoire de forme magnétique avérées. Les conditions retenues pour l'élaboration de ces films sont : une pression d'argon de 1 Pa, une puissance de 120 W et un recuit d'une durée de 36 ks à 600 °C. Parmi ces paramètres, la pression d'argon ainsi que la puissance « cible » ont été choisies dans la perspective de la réalisation d'un démonstrateur simple d'AMF magnétique. Les analyses de contraintes ont permis de sélectionner une pression de travail afin d'obtenir un film non contraint mécaniquement, ce qui permet d'envisager par exemple des solutions technologiques telles que le collage ou le report de substrats et le dépôt sur poutres encastrées-libres ou de membranes minces (épaisseur de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns) de silicium. En parallèle, l'étude de la composition des films ne révèle aucune dérive de la composition avec la puissance, ce qui permet de maximiser la vitesse de dépôt des films, de l'ordre de 60 nm/min pour une puissance de 120 W (soit 25 min de procédé pour un film d'épaisseur 1,5 μm). Tout au long de ce chapitre, les traitements thermiques et plus précisément des recuits de 36 ks de durée à 600 °C se sont révélés particulièrement efficaces pour obtenir des films de structure martensite et de propriétés mécaniques propres aux matériaux AMF.

À présent que les paramètres nécessaires à l'élaboration d'une couche martensitique sont définis, nous pouvons envisager la faisabilité de microsystemes à partir de ces alliages et nous allons nous pencher plus particulièrement sur l'analyse de leurs températures caractéristiques.

Chapitre V

Identification des températures de transition de phase

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons aborder la caractérisation des températures de transformation martensitique et de transition de Curie. La mise en évidence de la température de transformation martensitique et de la température de Curie permettra de qualifier notre film en tant qu'alliage aux propriétés AMF magnétique. À cet effet, des analyses de diffraction des rayons X (DRX) en température seront reportées en première partie de ce chapitre. En seconde partie, nous présenterons les résultats obtenus par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie. La résistivité des phases austénite et martensite étant différente, nous pouvons envisager une détermination de la température de transformation par la technique à 4 pointes avec correction de Van Der Pauw [78, 79]. Ces résultats seront exposés dans la troisième partie de ce chapitre. Pour finir, nous présenterons les analyses Vibrating Sample Magnetometer (VSM) en température. La sensibilité de ces outils de caractérisation permet de mettre en évidence à la fois la transition martensitique et la transition magnétique des films et donc d'apporter des éléments particulièrement fiables de validation de l'état des films.

V.1 DRX en température

Les analyses DRX du chapitre précédent ont permis de mettre en évidence la structuration des couches recuites durant 36 ks à 600 °C en phase martensite. Celle-ci est ferromagnétique et appelée arbitrairement phase *martensite périodique* (c). Le pic caractéristique est intense, synonyme de la cristallinité de la couche. Notre appareil de mesure DRX est équipé d'une chambre pilotée en température et d'un balayage de gaz inerte N_2 . L'évolution de la structure cristalline peut donc être suivie en temps réel. Dans notre cas, nous scannons la zone angulaire comprise entre 40° et 50° et pour des températures comprises entre 25 °C et 200 °C. Les diffractogrammes obtenus sur les films d'une épaisseur de 1,5 μm non recuit et recuit pendant 36 ks à 600 °C sont reportés sur la figure V.1, respectivement en (a) et en (b). Le film non traité thermiquement diffracte à une position de 43,6° pour une température d'analyse de 25 °C. Sur la figure IV.21, le pic témoin des films élaborés à 120 W et 1 Pa se situe à 43,15°. Le film est composé d'un mélange composé majoritairement de grains de *martensite* (a) et de grains d'austénite (43,9°). Le pic à 43,6° tend à dire que la tendance est inversée pour la couche testée. Le film recuit 36 ks à 600 °C est structuré en phase *martensite périodique* (c), on retrouve le un pic témoin sur la figure IV.29.

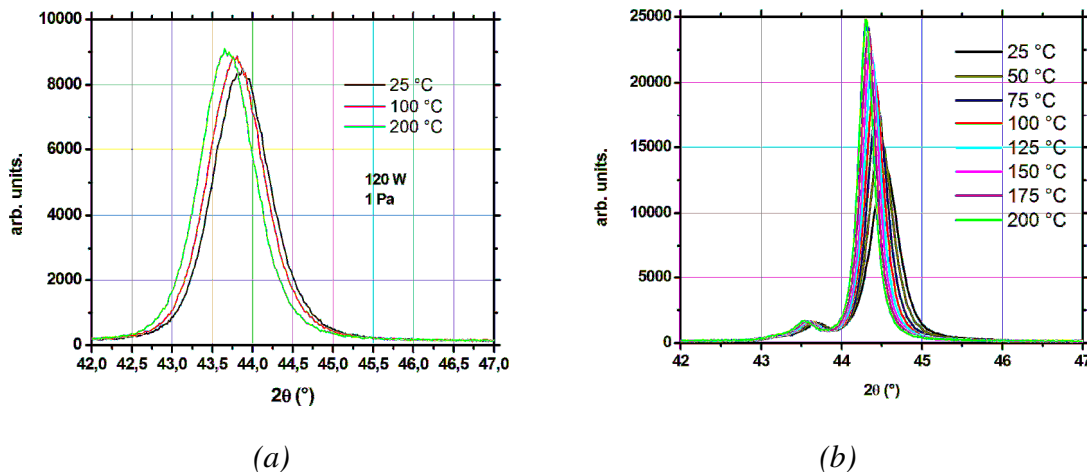


Figure V.1 : Diffractogrammes obtenus par DRX sur une couche élaborée à 120 W et 1 Pa (a) non traitée thermiquement, (b) une couche recuite pendant 36 ks à 600 °C. Les acquisitions ont été obtenues à des températures comprises entre 25 °C et 200 °C.

La position des pics de diffraction permet de calculer la distance inter-planaire entre deux plans réticulaires (chapitre II). À partir des diffractogrammes de la figure V.1, on trace

l'évolution de cette distance en fonction de la température d'expérience. Les graphiques obtenus révèlent une évolution linéaire pour le film non recuit, le coefficient de dilatation thermique α_{th} est égal à $16.10^{-6} K^{-1}$ (fig. V.2). On peut affirmer que le film non traité thermiquement ne subit pas de transition de phase dans la plage de température testée. Cette observation est en accord avec le postulat émis précédemment où l'on considère la couche structurée majoritairement en phase austénite.

Sur les films recuits 36 ks à 600 °C, on observe 2 changements de comportement à 87 °C et 152 °C. On peut alors affirmer qu'en fonction de la température, on se retrouve en présence de 3 phases différentes avec des coefficients de dilatation thermique distincts. Entre la température ambiante et 87 °C, le coefficient de dilatation thermique calculé α_{th} est égal à $33.10^{-6} K^{-1}$. Entre 87 °C et 152 °C, ce même coefficient α_{th} vaut $15.10^{-6} K^{-1}$ et au-delà de 152 °C, $\alpha_{th} = 18.10^{-6} K^{-1}$. Si on considère les températures caractéristiques mises en évidence, on peut émettre l'hypothèse que cette évolution est respectivement due aux transitions de phases de l'état martensite ferromagnétique à l'état martensite paramagnétique à 87 °C ; et de la transition de l'état martensite paramagnétique à l'état austénite paramagnétique à 152 °C. Suivant cette hypothèse, on établit que la température de Curie est de 87 °C et la température de transition martensitique voisine de 152 °C.

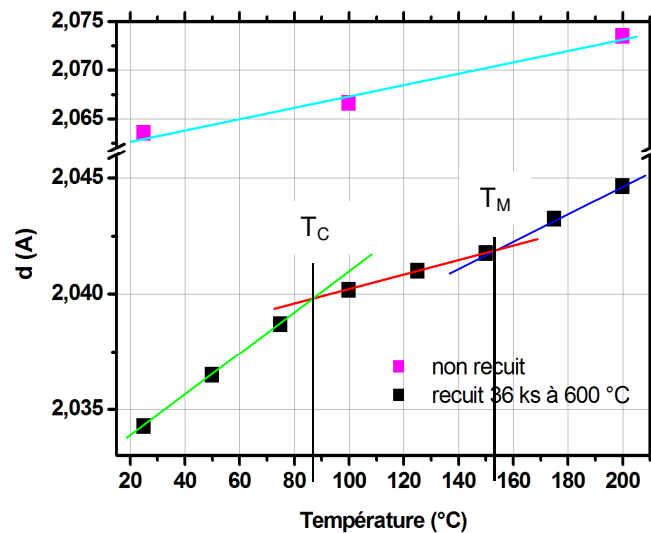


Figure V.2 : Evolution de la distance inter-planaire (Å) en fonction de la température d'analyse (°C). Les carrés roses représentent le film non recuit et les carrés noirs, le film recuit pendant 36 ks à 600 °C.

À partir de la largeur de pic à mi-hauteur, on calcule la taille de grain des cristallites. Pour ceci, on utilise l'équation de Sherrer [80] :

$$L = \frac{K \lambda}{FWHM \times \cos \theta}, \quad \text{eq. V.1}$$

L représente la taille des grains (nm), K le facteur de forme propre à l'appareillage (ici 0,9), λ la longueur d'onde de la source d'émission (nm), $FWHM$ (*Full Width at Half*) la largeur de pic à mi-hauteur (déterminée par calcul) et θ l'angle de diffraction.

Les calculs de tailles de grains L sont reportés sur la figure V.3. De façon analogue à la figure précédente, on peut mettre sensiblement en évidence trois types de comportement pour lesquels on observe des diamètres de grains différents. À température ambiante, la taille de grain calculée est de 280 nm (en accord avec la figure IV.20(b)). L'augmentation de la taille de ceux-ci est linéaire jusqu'à 87 °C où ils atteignent un diamètre d'environ 400 nm . Entre 87 °C et 152 °C, l'augmentation de la taille de grain avec la température se stabilise. Au-delà de 152 °C, on observe un dernier changement de comportement où les films peuvent être constitués de grains d'une taille supérieure à 600 nm . En comparaison, la taille de grain pour des films non traités thermiquement est reportée sur le graphe (triangle) et n'excède jamais la valeur de 130 nm .

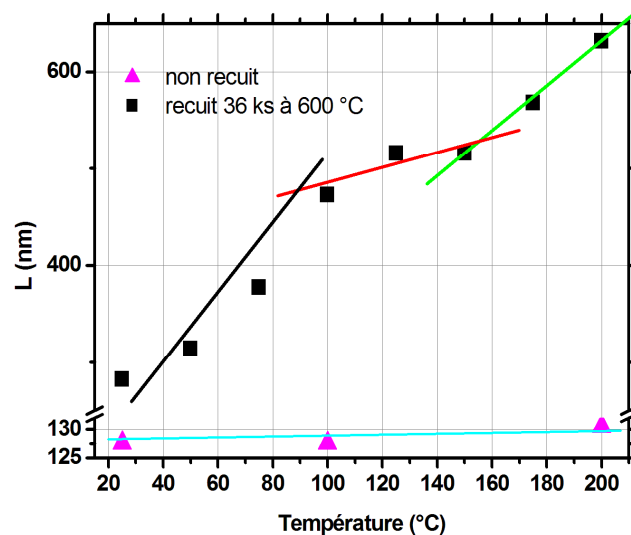


Figure V.3 : Taille de grain (nm) en fonction de la température d'expérience (°C). Les triangles roses représentent le film non recuit et les carrés noirs, le film recuit durant 36 ks à 600 °C.

Ces observations tendent à confirmer l'hypothèse que le film recuit 36 ks à 600 °C possède une température de Curie de 87 °C et une température de transformation martensitique de

l'ordre de 150 °C. On remarque que ces analyses ont été réalisées sur films déposés sur Si. Les couches sont donc soumises à des contraintes d'origine thermique dues au substrat. Il est usuellement reconnu que dans les matériaux AMF magnétiques, les contraintes mécaniques induisent une augmentation de la température de transformation [81]. On peut donc supposer que les températures remarquables intrinsèques aux couches sont plus faibles que celles mises en évidence lors de cette analyse, du moins pour le point de transformation martensitique.

Nous avons vu dans ce paragraphe que les analyses DRX en température permettent de proposer un modèle d'évolution de la structure d'un film recuit en fonction de la température. Les deux techniques d'analyse directe que nous allons aborder dans le paragraphe suivant vont permettre de vérifier la pertinence d'une telle proposition.

V.2 Les analyses thermiques : DSC et TGA

Les analyses thermiques différentielles nous permettent de mesurer le flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Le film utilisé a été recuit 36 ks à 600 °C avec une puissance et une pression de respectivement 120 W et 1 Pa. Les résultats sont reportés en rouge sur la figure V.4. On observe un changement de comportement typique d'une transition de phase à 72 °C au cours de la montée en température et à 62 °C au cours de la descente. On rappelle que pour ces analyses, les films ont été libérés de leur substrat, entraînant ainsi une relaxation des contraintes. La température de transformation mise en évidence ici est inférieure à celle mesurée par DRX sur films supportés qui était de 150 °C.

On en déduit qu'à partir de l'étude sur les contraintes en fonction des paramètres d'élaboration (chapitre IV), nous sommes également capables de maîtriser la température de transformation du film.

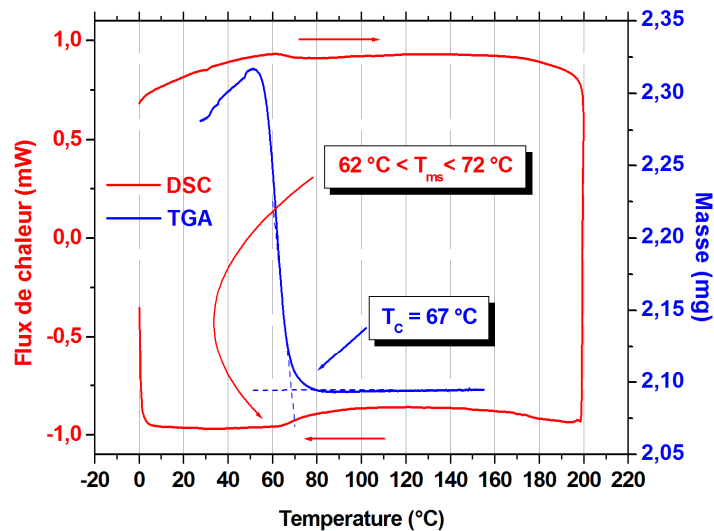


Figure V.4 : Flux thermique obtenu par analyse DSC (en rouge) et masse mesurée par analyse TGA sous champ magnétique (en bleu) en fonction de la température : film recuit durant 36 ks à 600 °C.

La température de Curie a été mise en évidence par thermogravimétrie. On mesure le poids d'une couche soumise à un champ magnétique permanent avec une balance de précision. Le champ magnétique est tel que le film applique effectivement un poids sur la balance. On augmente ensuite la température de l'expérience jusqu'à dépasser la température de Curie. On observe alors un brusque changement de poids car la couche devient paramagnétique et n'est

donc plus attirée par l'aimant permanent (fig. V.5). Sur les couches recuites durant 36 ks à 600 °C, on détermine la température de Curie à 67 °C.

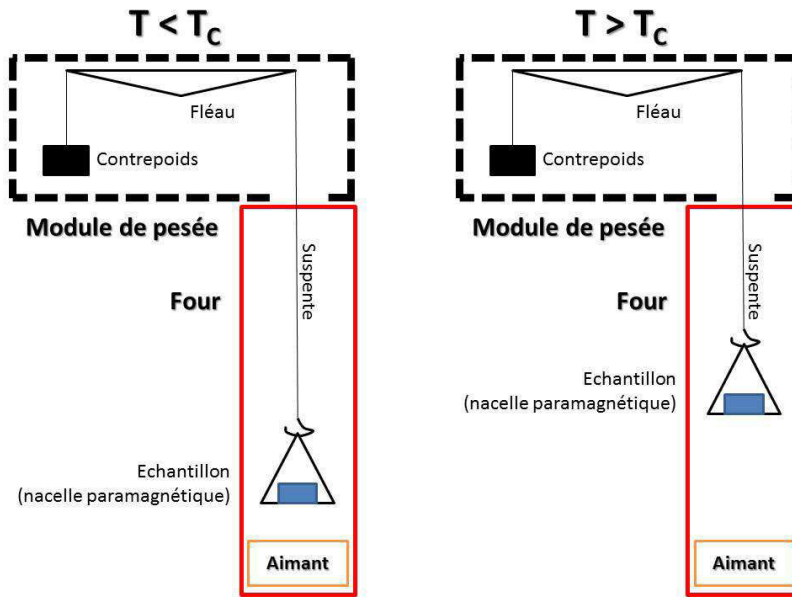


Figure V.5 : Schéma de principe de l'expérience de thermogravimétrie (TGA) sous champ magnétique.

Les hypothèses de modèle de structure pour les couches recuites de $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ traitées thermiquement (chapitre V.1) sont donc en accord avec ces analyses thermiques directes. On remarque que pour le film lié à son substrat (et donc soumis à une contrainte de l'ordre de 1500 MPa), la température de transformation martensitique augmente jusqu'à une valeur de 152 °C, soit une élévation de 5,7 °C pour 100 MPa en interpolation linéaire (soit 17 MPa.K⁻¹). La température de Curie n'est pas soumise à l'influence du niveau de contrainte, cependant on observe que la température diminue de 1,3 °C pour 100 MPa. Cette évolution non attendue n'est pas expliquée et demande des investigations plus poussées.

V.3 Résistivité en température avec correction de Van Der Pauw

Les phases austénite et martensite présentent des résistivités différentes. En mesurant ces dernières en fonction de la température, on peut déterminer la température de transition de phase. Les essais sur couches déposées sur Si n'ont pas été révélateurs. Le contact des pointes avec la couche est modifié lors du phénomène de renversement de macles. Il a donc été décidé de réaliser les analyses sur des films déposés sur un substrat en saphir d'épaisseur 2 mm. La rigidité imposée par le substrat permet de garder le contact entre les pointes de mesure et le film. Cependant, le système de mesure n'étant pas calibré pour ce type de substrat, il peut induire une erreur de mesure. Toutefois, le but de cette expérience étant la mise en évidence d'un changement de comportement électrique de nos couches, la pertinence des résultats a été considérée suffisante pour une telle qualification. Dans cette optique, des films sont déposés sur saphir avec une puissance de 120 W et une pression de 1 Pa. Le bi-lame saphir/film est ensuite recuit 36 ks à 600 °C. La figure V.6 présente les mesures de résistivités réalisées dans une plage de température comprise entre 285 K et 385 K. Elles mettent en évidence une transition de phase à 346 K (73 °C). Le changement de pente de la courbe lors de la montée et de la descente en température atteste du changement d'état structural du film. Ces analyses confirment l'état structural martensitique à température ambiante des films recuits 36 ks à 600 °C. La température de transformation martensitique déterminée de façon qualitative est de 73 °C, soit assez proche de celle déterminé par DSC.

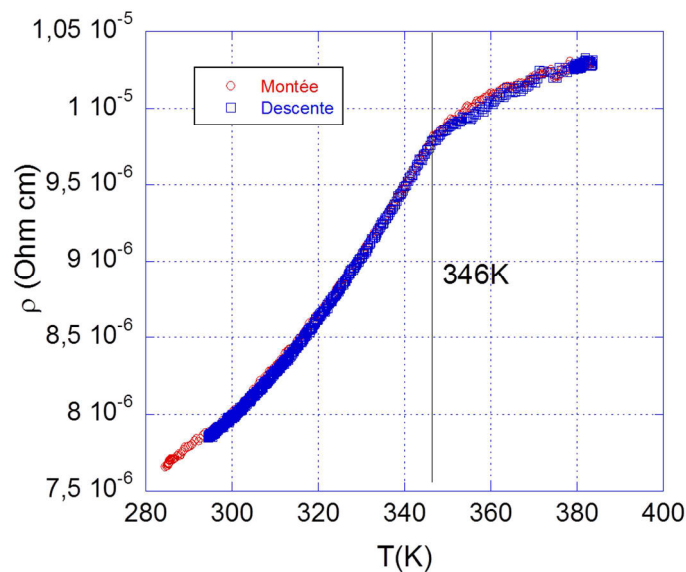


Figure V.6 : Graphe représentant la résistivité (ohm.cm) en fonction de la température (K) pour une montée et une descente, respectivement en rouge et en bleu. Film élaboré sur saphir, d'épaisseur 1,5 μ m et recuit 10 h à 600 °C.

V.4 Essais magnétiques

Des mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées sur des films déposés sur saphir. Les conditions d'élaboration permettant d'obtenir un film de structure martensite dans un état ferromagnétique ont été utilisées pour pulvériser ce film. Ce dernier est déposé avec une puissance de 120 W et une pression de 1 Pa puis ensuite recuit 36 ks à 600 °C. Pour cela, les échantillons ont au préalable été virginisés afin de s'affranchir de leur histoire magnétique. Expérimentalement, on chauffe le film au-delà de sa température de Curie sous champ nul puis l'on redescend à la température de départ, toujours sous champ nul. On réalise ensuite les mesures d'aimantation sous un champ de 100 Oe, en effectuant une montée (fig. V.7 courbe du bas) et une descente en température (fig. V.7 courbe du haut). La température varie de - 263 °C à 127 °C. On observe 3 transitions magnétiques : la première vers 0 °C qui n'est pas encore attribuée, suivie de la T_M vers 75 °C et de la T_C vers 100 °C. Cette dernière est clairement identifiable grâce à la chute de l'aimantation. On n'observe qu'une petite inflexion de la courbe pour la transformation martensitique, moins énergétique d'un point de vue magnétique.

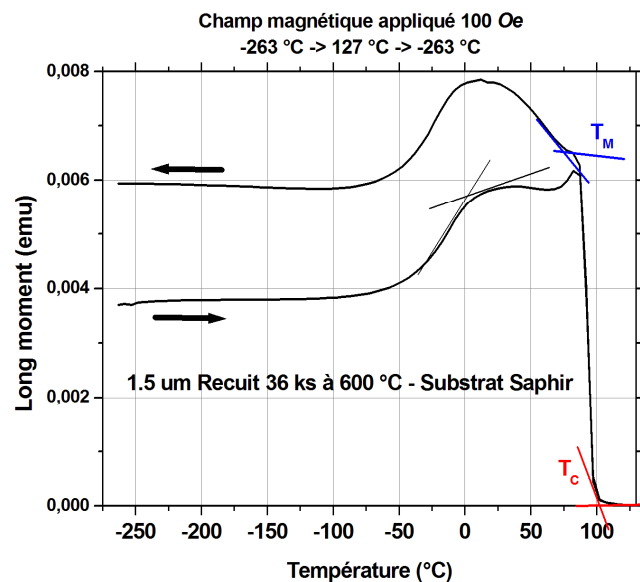


Figure V.7 : Aimantation (emu) en fonction de la température (°C) sous un champ magnétique appliqué de 100 Oe pour une couche de 1,5 µm déposée sur saphir. L'échantillon est soumis à une séquence de montée/descente en température de - 263 °C à 127 °C.

Sur la figure V.8, on reporte les résultats obtenus pour des films élaborés sur saphir, d'épaisseur $3\ \mu\text{m}$ et recuits pendant 72 ks à $600\ ^\circ\text{C}$. De manière analogue à l'interprétation précédente, 3 transitions magnétiques vers $-25\ ^\circ\text{C}$, T_M vers $80\ ^\circ\text{C}$ et T_C vers $100\ ^\circ\text{C}$ sont clairement identifiables.

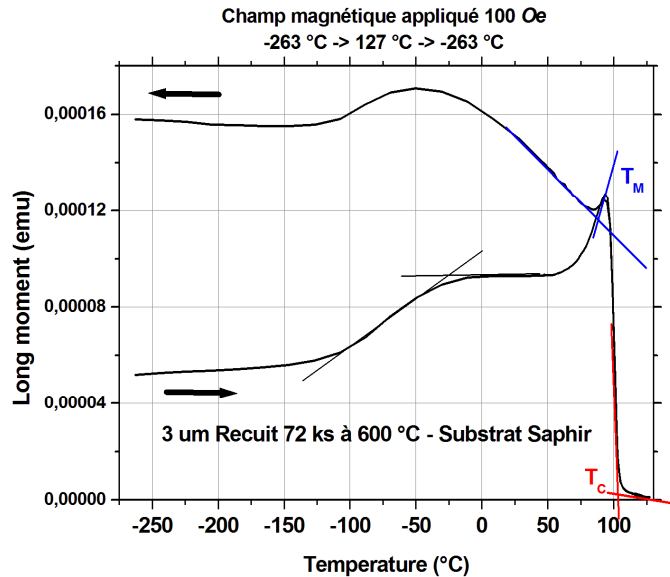


Figure V.8 : Aimantation (emu) en fonction de la température ($^\circ\text{C}$) sous un champ magnétique appliqué de 100 Oe pour une couche de $3\ \mu\text{m}$ déposée sur saphir. L'échantillon est soumis à une séquence de montée/descente en température de $-263\ ^\circ\text{C}$ à $127\ ^\circ\text{C}$.

La température de transformation mise en évidence sur les films d'épaisseur $1,5\ \mu\text{m}$ est inférieure de $5\ ^\circ\text{C}$ à celle du film d'épaisseur $3\ \mu\text{m}$. Ce dernier, d'une épaisseur plus importante et qui a subi un recuit de plus longue durée, peut avoir un niveau de contrainte différent du film d'épaisseur $1,5\ \mu\text{m}$. Ceci peut expliquer la différence de température de transformation. Ces analyses confirment que le film est dans un état martensitique ferromagnétique à la température ambiante.

En parallèle, des analyses sous plus faible champ (30 Oe) ont été réalisées sur des couches déposées et recuites sur quartz (fig. V.9). Dans ces conditions, deux transitions magnétiques sont observables à $90\ ^\circ\text{C}$ et $102\ ^\circ\text{C}$, correspondant respectivement à la température de transformation martensitique et à la température de Curie. On remarque cependant une contribution à basse température de la transition d'état magnétique non identifiée sous champ de 100 Oe.

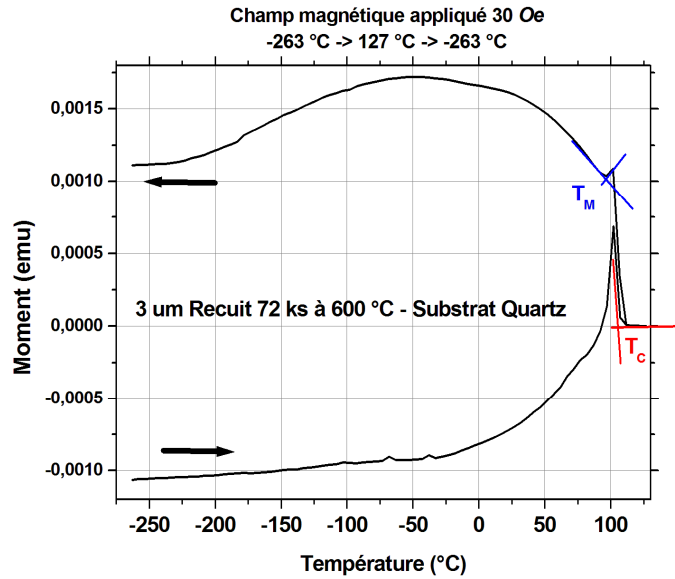


Figure V.9 : Aimantation (emu) en fonction de la température (°C) sous un champ magnétique appliqué de 30 Oe pour une couche de 3 μm déposée sur quartz. L'échantillon est soumis à une séquence de montée/descente en température de - 263 °C à 127 °C.

La température de Curie ne varie pas en fonction de l'épaisseur, de la nature du substrat ou du champ appliqué pendant l'expérience. À l'opposé, la température de transformation martensitique évolue entre 75 °C et 90 °C. Ces disparités sont provoquées par les contraintes dans le film reconnues comme influente sur la température de transformation martensitique.

Dans la perspective d'une transposition technologique, des couches de 3 μm d'épaisseur ont été déposées sur un substrat recouvert d'une électrode en Cr (épaisseur 100 nm). On présente les courbes obtenues sur la figure V.10. Contrairement aux films déposés sur saphir, on n'observe qu'une seule transition magnétique, la T_C à 80 °C. Cette couche de Ni_2MnGa présente un comportement austénitique ferromagnétique. On émet alors deux hypothèses : la sous-couche de Cr bloque le réarrangement en phase martensitique durant le recuit. Structuré majoritairement en phase austénite, le film ne présente donc pas de comportement d'AMF. On peut aussi considérer le cas où la couche de Cr induit une contrainte telle que T_M soit supérieur à T_C , le film serait toujours structuré en phase martensite en dessous de 130 °C. On retient donc que l'emploi d'un matériau de cette nature n'est pas envisageable pour la réalisation d'électrodes ou de couches d'accroche, usuellement utilisées dans la mise en œuvre de MEMS.

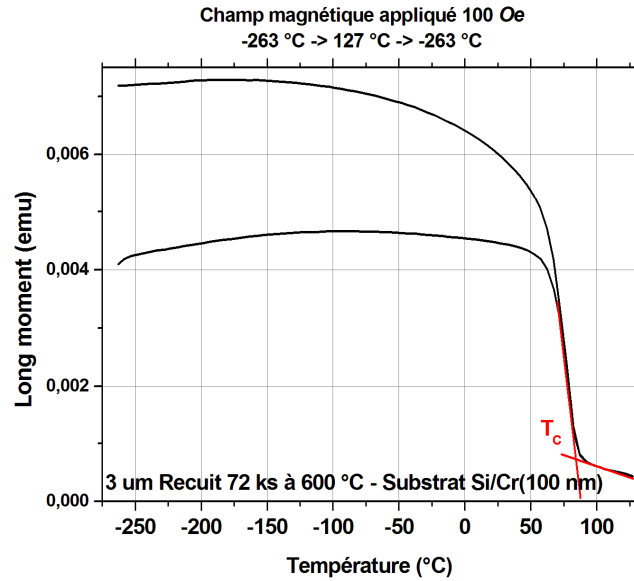


Figure V.10 : Aimantation (emu) en fonction de la température (°C) sous un champ magnétique appliqué de 100 Oe pour une couche de 3 μm déposée sur Si/Cr(100nm). L'échantillon est soumis à une séquence de montée/descente en température de - 263 °C à 127 °C.

Dans ce paragraphe essai magnétique, les températures remarquables des films déposés sur saphir et quartz ont été mises en évidence. Elles diffèrent des températures caractérisées sur substrat en silicium. On rappelle que ces températures de transformation sont déterminées sous champ magnétique, ce qui influe sur le réarrangement structural. On peut cependant affirmer que l'observation des transitions de phase confirme l'état structural martensitique des films à température ambiante, paramètre nécessaire pour la perspective de l'emploi de ces couches comme MEMS.

Conclusion

Pour conclure ce chapitre qui traite de l'étude des températures caractéristiques, on peut affirmer que les films élaborés présentent les propriétés caractéristiques des couches minces d'alliage à mémoire de forme magnétique. Dépendante de leur composition chimique, les températures mises en évidence sont inférieures à celle attendues à partir des modèles obtenus sur le matériau massif. On rappelle que le terme de concentration électronique définit la T_M théorique à 147 °C pour un alliage de composition $Ni_{55}Mn_{23}Ga_{22}$.

Ces analyses magnétiques viennent compléter les analyses structurale et thermique des paragraphes précédents. Les températures caractéristiques de nos couches se situent entre 87 °C et 100 °C. Ces températures, supérieures à la température ambiante, respectent le cahier des charges émis au début de cette étude. En parallèle, l'écart entre la température de transformation martensitique et la température de Curie permet d'envisager le couplage de leurs effets lors de la réalisation de microsystèmes et particulièrement dans le cas de micro-actionneurs mécaniques (chapitre I). On retient que les contraintes induites dans les films ont une influence notable sur les températures de transformation. À partir des résultats du chapitre IV.3, on est donc capable de piloter ces températures. Cette étude préliminaire se révèle ainsi d'un grand intérêt pour modifier les températures fonctionnelles du matériau et ainsi en permettre l'usage au sein de MEMS intégrant un actionnement par AMF magnétique.

Conclusion

Les alliages à mémoire de forme sont très intéressants pour leurs propriétés (i.e. la super-élasticité, la mémoire de formes, l'amortissement, etc...), mais aussi, pour les différentes voies d'activation possibles (par exemple la thermique, la mécanique et, pour certains, le magnétisme). Les alliages ferromagnétiques du type Ni-Mn-Ga font partie de cette classe de matériaux qualifiés de « smart materials ». Ils présentent en plus un grand intérêt pour des applications MEMS et MOEMS lorsqu'ils sont élaborés en films minces par pulvérisation radiofréquence sur différents types de substrats dont le silicium.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce cadre avec comme objectif principal l'élaboration de l'alliage à mémoire de forme magnétique Ni_2MnGa sous forme de couches minces exploitables au sein de microsystemes.

Pour cela, nous avons proposé, dans un premier temps, une revue de ses propriétés remarquables. Il a été rappelé que l'effet mémoire de forme est fondé sur la transition de phase d'un état structural à « haute » température vers un état structural à « basse » température. Cette transition de phase appelée transformation martensitique consiste en un déplacement d'atomes sur de très petites distances qui conduit à une déformation du réseau cristallin. Cette caractéristique lui permet de combiner de « grandes » amplitudes de cisaillement avec de « très faibles » variations de volumes. Le Ni_2MnGa est un alliage de type Heusler ferromagnétique qui a la particularité de présenter un effet de mémoire de forme activable à la fois mécaniquement, thermiquement et magnétiquement. L'anisotropie magnétocristalline de la phase martensite ferromagnétique permet une réorientation de la structure cristalline sous champ magnétique. On remarque que cette anisotropie induit une déformation dépendante de l'orientation du champ magnétique soumis (perpendiculaire ou parallèle à l'axe facile d'aimantation). Le couplage de ces 3 variantes permet d'atteindre des amplitudes de déformation de l'ordre de 10 %, jusqu'ici non accessible avec l'utilisation de « smart materials ». Les températures caractéristiques de ces alliages sont la température de transition de phase martensitique et la température de Curie. Il a été démontré que ces températures sont dépendantes de la composition chimique. Le terme de concentration électronique (e/a) directement corrélé à la composition, permet de déterminer des modèles expérimentaux des températures caractéristiques. On remarque qu'une forte concentration en nickel permet d'obtenir des températures de transformation martensitique et une température

de Curie proches de la température ambiante. Les avancées en termes d'élaboration de couches minces ont démontré la nécessité de soumettre les couches pulvérisées à des traitements thermiques afin d'obtenir un effet mémoire de forme magnétique. Les études ont été réalisées sur des substrats de type quartz (silice amorphe), alumine, poly vinyle-alcool ainsi que sur films libérés de leur substrat, capables de supporter des recuits de longue durée. Un exemple de démonstrateur simple a été reporté pour clore la fin du premier chapitre, il met en évidence un couplage des 3 effets pour obtenir un actionneur électrique.

Les techniques d'élaboration et de caractérisation ont été abordées en seconde partie de ce mémoire. Le procédé de pulvérisation cathodique a été présenté ainsi que les processus mis en jeux. Il en ressort que la pression de gaz plasmagène et la puissance de pulvérisation sont les facteurs prépondérants de cette technique d'élaboration. Les mesures de nano-indentation nous ont servi de référence tout au long de cette étude afin d'orienter nos axes de recherche. En termes de préparation, on remarque que les échantillons préparés pour le MET et pour les mesures d'aimantation ont nécessité une attention particulière, avec des adaptations spécifiques à la nature de notre échantillon (super-élastique et magnétique). La détermination des températures de transformation sur des alliages AMF magnétiques dimensionnés de la sorte a imposé la mise en place de méthodes de caractérisation propres, comme par exemple les mesures de TGA sous champ magnétique.

Les paramètres d'élaboration des couches minces ont ensuite été reportés. La cible utilisée est de composition chimique $\text{Ni}_{50\text{at}\%}\text{Mn}_{25\text{at}\%}\text{Ga}_{25\text{at}\%}$. Les interactions entre le champ magnétique de la cathode magnétron et le nickel ferromagnétique de la cible ont mis en évidence une épaisseur critique de travail e_{cible} de 2 mm. Les traitements thermiques comme les recuits d'homogénéisation ont été réalisés *in situ* et sous vide secondaire jusqu'à des températures de 600 °C. Les films ainsi réalisés ont été soumis avec succès à des tests de gravure humide (Etch Ni et Etch Cr) au sein de la centrale MIMENTO, qui nous permettent d'envisager une structuration des films. En parallèle, des libérations des couches de leur substrat ont été menées par attaque KOH, résultat renforçant le potentiel de structuration évoqué ci-avant.

La caractérisation croisée des différents résultats d'analyse nous a permis d'optimiser les paramètres d'élaboration de nos films. Dans un premier temps, les analyses de composition nous révèlent une dérive de la composition entre la cible et le film, respectivement de composition $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ et $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ (pour un film élaboré à 120 W / 1 Pa / Recuit 36 ks à 600 °C / $e = 1,5 \mu\text{m}$). Contrairement à ce que l'on pourrait attendre en regard des rendements de pulvérisation, on observe que la puissance n'a qu'une faible

influence sur la composition du film ; on la fixe alors à 120 W, compromis entre vitesse de dépôt et modification néfaste de la surface de la cible. On travaille ainsi avec une vitesse de déposition de 60 nm/min. L'étude des profils de concentration réalisés par RBS nous révèle une pollution négligeable du matériau résultant au cours des traitements thermiques. En parallèle, il a été démontré qu'aucune diffusion n'est observée à l'interface couche/substrat lors des recuits de longues durées. À partir du calcul de la concentration électronique pour un film de composition $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$, on obtient une valeur théorique de température de transformation de 147 °C. Les films pulvérisés à des pressions de 2 Pa présentent des anomalies de comportement révélées lors de l'étude sur la microstructure. Cette dernière nous permet d'observer une augmentation significative de la rugosité rms lors des traitements thermiques supérieurs à 400 °C. Cette évolution de microstructure est à corrélérer avec les analyses MET réalisées sur ces couches, où l'on observe une transition d'une structure en aiguilles à une structure granulaire. Pour une épaisseur typique de 1,5 μm , le recuit optimal est défini à 600 °C pour une durée de 36 ks (10 heures) ; la structure colonnaire des films élaborés à cette température n'est alors plus observée. En accord avec les images MET, l'étude sur la caractérisation structurale par DRX révèle une transition de structure sur les échantillons traités thermiquement à 600 °C. Les recuits appliqués durant 36 ks permettent d'obtenir des couches totalement cristallisées en phase martensite. La caractérisation mécanique a permis d'établir des modèles d'évolution des contraintes dans le film. Un lieu particulier de contraintes nulles a été mis en évidence en fonction des paramètres de pression et de puissance de pulvérisation. À partir de ces modèles, la pression de travail optimale a été définie à 1 Pa. Les analyses magnétiques ont été reportées en fin du quatrième chapitre, les déformations induites par un champ magnétique ont été observées sur les échantillons déposés en température. Elles peuvent atteindre 350 ppm sous un champ de 10^6 A/m. Nous avons vu que la caractérisation des films joue un rôle prépondérant pour le choix des paramètres d'élaboration ; en fonction de ces derniers, les propriétés des couches ont pu être maximisées afin d'obtenir un composite $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}/\text{Si}$ aux propriétés d'AMF magnétique effectives.

La fin de cette étude s'est portée sur la détermination des températures remarquables, nécessaires pour les applications fonctionnelles des couches. L'évolution de la structure cristalline en fonction de la température d'analyse nous permet de déterminer la température de transformation martensitique et la température de Curie, respectivement à 152 °C et 87 °C. On rappelle que ces alliages sont activables mécaniquement et donc dépendants des contraintes induites par le substrat. Conformément au comportement d'AMF, les analyses réalisées sur films libérés mettent en évidence des températures inférieures à celles des films

liés à leur substrat $62\text{ }^{\circ}\text{C} < T_M < 72\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T_C = 67\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour compléter ces analyses, les transitions de phase sous champ magnétique ont pu être observées par VSM et SQUID. Le réarrangement des grains de martensite contraints magnétiquement est défini à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un film supporté, et sa transition d'état magnétique à $102\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Au terme de ces travaux, nous avons défini un procédé d'élaboration de couches de Ni_2MnGa aux propriétés d'AMF magnétique. L'originalité de cette étude est l'utilisation de substrats en silicium en vue de l'intégration de ces AMF au sein de microsystèmes. En effet, nous avons vu qu'en fonction des paramètres d'élaboration, il est nécessaire de faire subir aux couches, un traitement thermique afin d'obtenir un alliage au comportement d'AMF magnétique. Les contraintes liées à ces recuits ont poussé les équipes de recherche à utiliser des substrats d'autres natures, de type alumine (qui diminue les amplitudes de déflexion), voire à utiliser la couche mince sous sa forme libérée. Contrairement à eux, nous avons affiné notre procédé afin de limiter les durées de recuit, ce qui nous permet de conserver le silicium comme substrat, facilitant ainsi la mise en œuvre vers une transposition technologique.

Au vu de cette étude, les résultats obtenus sur ces alliages sont très prometteurs. Dans la perspective d'obtenir un effet de mémoire de forme d'une amplitude supérieure aux films élaborés, il a été envisagé d'augmenter l'épaisseur des couches à $3\text{ }\mu\text{m}$. Ces travaux sont réalisés actuellement dans le cadre du projet ANR MAFHENIX, regroupant des acteurs comme Schneider Electric ou Aperam, respectivement fabricants industriels de systèmes électriques et de matériaux. Nos travaux seront donc particulièrement utiles pour une optimisation des films élaborés dans ce contexte, tant au niveau de la méthode d'élaboration et des techniques de caractérisation qu'en termes de choix des conditions optimales de dépôt/croissance et traitements destinés à maximiser leurs propriétés.

En parallèle, des études sur la modification de la composition de la couche doivent être menées. Directement liée aux températures de transition, la faculté de pouvoir moduler celle-ci permettra d'étendre les applications fonctionnelles de ces alliages. Un plan d'expérience complet s'appuyant sur la démarche et les méthodes mises au point pour nos travaux permettra alors d'explorer toutes les phases accessibles à partir de l'alliage initial et d'en identifier les configurations les meilleures pour des AMF magnétiques spécifiques aux applications visées. Restera alors à valider l'intégration effective de ces films au sein de microsystèmes et d'en valider l'efficacité sur des cas concrets, incluant l'analyse de vieillissement et de stabilité des points de fonctionnement optimisés. La mise en œuvre d'un démonstrateur à une échelle microscopique pourrait être envisagée, l'emploi de ce type de

matériaux dans des microsystemes au fonctionnement connu, comme les micro-vannes dans les milieux fluidiques, permettrait d'atteindre des débits et des vitesses d'actionnement jusqu'ici non atteints.

Bibliographie

- [1] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, *et al.*, "Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase", *Applied Physics Letters*, vol. 80, p. 10, 2002.
- [2] E. Patoor et M. Berveiller, "Technologie des alliages à mémoire de forme, comportement mécanique et mise en oeuvre", *Traité des nouvelles technologies, série Matériaux*, Hermes, p. 1994.
- [3] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen", *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [4] R. G. Gilbertson, "Muscle Wires Project Book", *Mondotronics*, p. 2-1/2-8, 1994.
- [5] E. Patoor, D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, *et al.*, "Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals", *Mechanics of Materials*, vol. 38, p. 391-429, 2006.
- [6] D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, P. Popov, *et al.*, "Shape memory alloys, Part II: Modeling of polycrystals", *Mechanics of Materials*, vol. 38, p. 430-462, 2006.
- [7] G. Guénin, "Alliages à mémoire de forme", *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 10, p. 1-11, 1986.
- [8] R. Gotthard et T. Lehnert, "Alliages à mémoire de forme", *Traité des matériaux n°19 : Matériaux émergents*, p. 81-105, 2001.
- [9] A. J. Bradley et J. W. Rodgers, "The Crystal Structure of the Heusler Alloys", *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 144, p. 340, 1934.
- [10] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, *et al.*, "Magnetic order and phase transformation in Ni₂MnGa", *Philosophical Magazine*, vol. 49, p. 295-310, 1984.

- [11] V. V. Martynov et V. V. Kokorin, "The crystal structure of thermally- and stress-induced Martensites in Ni₂MnGa single crystals", *Journal of Physique III*, vol. 2, p. 739-749, 1992.
- [12] V. V. Kokorin et M. Wuttig, "Magnetostriiction in ferromagnetic shape memory alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 234, p. 25-30, 2001.
- [13] M. A. Marioni, R. C. O'Handley, S. M. Allen, *et al.*, "The ferromagnetic shape-memory effect in Ni–Mn–Ga", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290-291, p. 35-41, 2005.
- [14] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, *et al.*, "Large magnetic-field-induced strains in Ni₂MnGa single crystals", *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 13, 1996.
- [15] Y. J. Tang, V. C. Solomon, D. J. Smith, *et al.*, "Magnetocaloric effect in NiMnGa particles produced by spark erosion", *Journal of Applied physics*, vol. 97, p. 10M309-10M309-3, 2005.
- [16] A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, *et al.*, "Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga", *Physical Review B*, vol. 59, p. 1113-1120, 1999.
- [17] C. Jiang, G. Feng, S. Gong, *et al.*, "Effect of Ni excess on phase transformation temperatures of NiMnGa alloys", *Materials Science and Engineering A*, vol. 342, p. 231-235, 2003.
- [18] V. Chernenko, M. Kohl, S. Doyle, *et al.*, "Texture and transformation characteristics of Ni–Mn–Ga films deposited on alumina", *Scripta Materialia*, vol. 54, p. 1287-1291, 2006.
- [19] V. A. Chernenko, M. Ohtsuka, M. Kohl, *et al.*, "Transformation behavior of Ni-Mn-Ga thin films", *Smart Materials and Structure*, vol. 14, p. 12, 2005.
- [20] S. K. Wu, K. H. Tseng et J. Y. Wang, "Crystallization behavior of r.f.-sputtered near stoichiometric Ni₂MnGa thin films", *Thin Solid Films*, vol. 408, p. 316-320, 2002.

- [21] F. Khelifaoui, M. Kohl, J. Buschbeck, *et al.*, "A fabrication technology for epitaxial Ni-Mn-Ga microactuators", *The European Physical Journal Special topics*, vol. 158, p. 167-172, 2008.
- [22] O. Heczko, M. Thomas, J. Buschbeck, *et al.*, "Epitaxial Ni-Mn-Ga films deposited on Sr Ti O 3 and evidence of magnetically induced reorientation of martensitic variants at room temperature", *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 072502 - 072502-3, 2008.
- [23] S. R. Yeduru, A. Backen, S. Fähler, *et al.*, "Large Superplastic Strain in Non-Modulated Epitaxial Ni-Mn-Ga Films", *Physics Procedia*, vol. 10, p. 162-167, 2010.
- [24] S. R. Yeduru, A. Backen, C. Kubel, *et al.*, "Microstructure of free-standing epitaxial Ni-Mn-Ga films before and after variant reorientation", *Scripta Materialia*, vol. 66, p. 566-569, 2012.
- [25] S. R. Yeduru, A. Backen, S. Fähler, *et al.*, "Transformation behaviour of freestanding epitaxial Ni-Mn-Ga films", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 577, p. 353-357, 2013.
- [26] V. A. Chernenko, M. Kohl, M. Ohtsuka, *et al.*, "Thickness dependence of transformation characteristics of Ni-Mn-Ga thin films deposited on alumina: Experiment and modeling", *Materials Science and Engineering*, vol. 438-440, p. 944-947, 2006.
- [27] M. Ohtsuka, M. Matsumoto et K. Itagaki, "Mechanical and shape memory properties of ferromagnetic Ni₂MnGa sputter-deposited films", *Journal de Physique IV*, vol. 112, p. 899, 2003.
- [28] J. Tillier, D. Bourgault, B. Barbara, *et al.*, "Fabrication and characterization of a Ni-Mn-Ga uniaxially textured freestanding film deposited by DC magnetron sputtering", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, p. 509-514, 2010.
- [29] S. K. Wu et K. H. Tseng, "Composition control of R.F.-sputtered Ni₂MnGa thin films using Optical Emission Spectroscopy", *Materials Transactions*, vol. 43, p. 873-875, 2002.

- [30] M. Kohl, D. Brugger, M. Ohtsuka, *et al.*, "A novel actuation mechanism on the basis of ferromagnetic SMA thin films", *Sensors and Actuators A*, vol. 114, p. 445-450, 2004.
- [31] M. Kohl, D. Brugger, M. Ohtsuka, *et al.*, "A ferromagnetic shape memory actuator designed for large 2D optical scanning", *Sensors and Actuators A*, vol. 135, p. 92-98, 2007.
- [32] M. Kohl, S. R. Y, F. Khelfaoui, *et al.*, "Recent Progress in FSMA Microactuator Developments", *Materials Science Forum*, vol. 635, p. 145-154, 2010.
- [33] M. Luskin et T. Zhang, "Numerical analysis of a model for ferromagnetic shape memory thin films", *Computer Methods in Applied Mechanics Engineering* 196 (2007) 3759–3770, vol. 196, p. 3759-3770, 2007.
- [34] B. Krevet et M. Kohl, "FEM Simulation of a Ni-Mn-Ga Film Bridge Actuator", *Physics Procedia*, vol. 10, p. 154-161, 2010.
- [35] A. Nespoli, S. Besseghini, S. Pittaccio, *et al.*, "The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators", *Sensors and Actuators A*, vol. 158, p. 149-160, 2010.
- [36] M. Ohring, "Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure (2nd edition)", *Academic Press*, p. 2001.
- [37] J. C. Maxwell, "On Physical Lines of Force", *Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 4, p. 12-95, 1861.
- [38] P. Sigmund, "Theory of sputtering. 1. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets", *Physical Review*, vol. 184, p. 383-416, 1969.
- [39] I. R. Aseguinolaza, I. Orue, A. V. Svalov, *et al.*, "Martensitic transformation in Ni–Mn–Ga/Si(100) thin films", *Thin Solid Films*, vol. 558, p. 449-454, 2014.
- [40] R. Anderson, J. Benedict et S. J. Klepeis, "Recent developments in the use of the tripod polisher for TEM specimen preparation", *Materials Res Soc Symp Proc*, vol. 254, p. 121, 1992.

- [41] W. C. Oliver et G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, vol. 7, p. 1564-1583, 1992.
- [42] H. Buckle, "L'essai de microdureté et ses applications", *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, vol. 90, 1960.
- [43] J. L. Vlassak et W. D. Nix, "Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 42, p. 1223-1245, 1994.
- [44] J. M. Autunes, A. Cavaleiro, L. F. Menezes, *et al.*, "Ultra-microhardness procedure with Vickers Indenter", *Surface and Coating Technologies*, vol. 149, p. 27-35, 2002.
- [45] P. Delobelle, F. Richard et M. Qasmi, "Quelques potentialités de l'essai de nanoindentation. Cas du nickel polycristallin et électrodéposé : interprétation du module d'indentation, de la dureté, des effets d'échelle et des paramètres d'identification inverse", *Matériaux et Techniques*, vol. 96, p. 83-94, 2009.
- [46] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, *et al.*, "Residual stress states in sputtered $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films", *Thin Solid Films*, vol. 171, p. 5-31, 2002.
- [47] F. Bernard, P. Delobelle, L. Hirsinger, *et al.*, "Advances in Shape Memory Materials/Ferromagnetic Shape Memory Alloys", *Materials Science Forum*, vol. 583, p. 213, 2008.
- [48] F. M. D'Heurle et J. M. E. Harper, "Note on the origin of intrinsic stresses in films deposited via evaporation and sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 171, p. 81-92, 1989.
- [49] J. A. Thornton et D. W. Hoffman, "Stress-related effects in thin films", *Thin Solid Films*, vol. 171, p. 5-31, 1989.

- [50] H. Windischmann, "Intrinsic stress in sputter-deposited thin films", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 17, p. 547-596, 1992.
- [51] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 82, p. 172-175, 1909.
- [52] P. H. Townsend, D. M. Barnett et T. A. Brunner, "Elastic relationships in layered composite media with approximation for the case of thin films on a thick substrate", *Journal of Applied Physics*, vol. 62, p. 4438, 1987.
- [53] K. Röhl, "Analysis of stress and strain distribution in thin films and substrates", *Journal of Applied Physics*, vol. 47, p. 3224, 1976.
- [54] V. Walter, P. Delobelle, P. L. Moal, *et al.*, "A piezo-mechanical characterization of PZT thick films screen-printed on alumina substrate", *Sensors and Actuators A*, vol. 96, p. 157-166, 2002.
- [55] V. A. Chernenko, R. L. Anton, M. Kohl, *et al.*, "Structural and magnetic characterization of martensitic Ni-Mn-Ga thin films deposited on Mo foil", *Acta Materialia*, vol. 54, p. 5461-5467, 2006.
- [56] J. A. Thornton, "High rate thick film growth", *Annual review of materials science*, vol. 7, p. 239-260, 1977.
- [57] M. Schmitt, M. Ohtsuka et M. Kohl, "Electron Beam Lithography of Free-Standing Ni-Mn-Ga Films", *Physics Procedia*, vol. 10, p. 174-181, 2010.
- [58] M. Schmitt, A. Backen, Fahler, *et al.*, "Freely movable ferromagnetic shape memory nanostructures for actuation", *Microelectronic Engineering 98 (2012) 536–539*, vol. 98, p. 536-539, 2012.
- [59] J. W. Dong, J. Q. Xi, J. Lu, *et al.*, "Shape memory and ferromagnetic shape memory effects in single-crystal Ni₂MnGa thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 2593-2600, 2004.

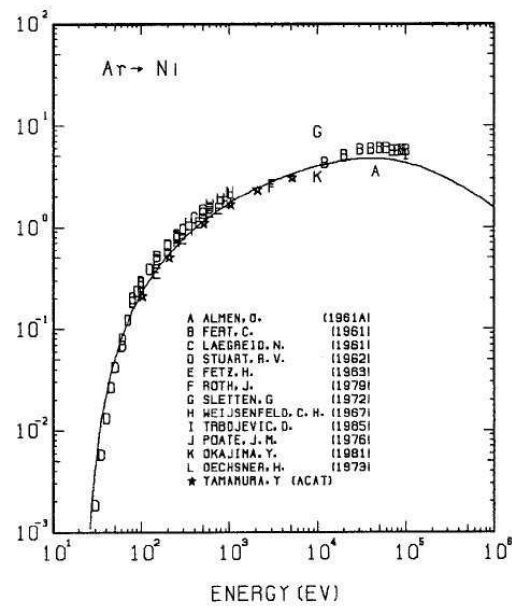
- [60] V. Pinneker, M. Guelzig, A. Sozinov, *et al.*, "Single phase boundary actuation of a ferromagnetic shape memory foil", *Acta Materialia*, vol. 64, p. 179-187, 2014.
- [61] M. Kohl, B. Krevet, M. Ohtsuka, *et al.*, "Ferromagnetic Shape Memory Microactuators", *Materials Transactions*, vol. 47, p. 639-644, 2006.
- [62] D. Auernhammer, M. Kohl, B. Krevet, *et al.*, "Intrinsic position sensing of a Ni–Mn–Ga microactuator", *Smart Materials and Structures*, vol. 18, p. 104016, 2009.
- [63] Y. Yamamura et H. Tawara, "Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monoatomic solids at normal incidence", *Atomic data and nuclear data tables*, vol. 62, p. 149-253, 1996.
- [64] C. Liu, W. Cai, X. An, *et al.*, "Preparation and characterization of Ni–Mn–Ga high temperature shape memory alloy thin films using rf magnetron sputtering method", *Materials Science and Engineering A*, vol. 438, p. 986-989, 2006.
- [65] S. K. Wu et S. T. Yang, "Effect of composition on transformation temperatures of Ni–Mn–Ga shape memory alloys", *Materials Letters*, vol. 57, p. 4291-4296, 2003.
- [66] J. Tillier, D. Bourgault, P. Odier, *et al.*, "Tuning macro-twinned domain sizes and the b-variants content of the adaptive 14-modulated martensite in epitaxial Ni–Mn–Ga films by co-sputtering", *Acta Materialia*, vol. 59, p. 75-81, 2011.
- [67] C. Liu, Z. Y. Gao, X. An, *et al.*, "Microstructure and magnetic properties of Ni-rich $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{25,7}\text{Ga}_{20,3}$ ferromagnetic shape memory alloy thin film", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 1078–1082, vol. 320, p. 1078-1082, 2008.
- [68] Y. Murakami, D. Shindo, M. Suzuki, *et al.*, "Magnetic domain structure in $\text{Ni}_{53,6}\text{Mn}_{23,4}\text{Ga}_{23,0}$ shape memory alloy films studied by electron holography and Lorentz microscopy", *Acta Materialia* 51 (2003) 485–494, vol. 51, p. 485-494, 2003.

- [69] H. Rumpf, C. M. Craciunescu, H. Modrow, *et al.*, "Successive occurrence of ferromagnetic and shape memory properties during crystallization of NiMnGa freestanding films", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 302, p. 421-428, 2006.
- [70] N. Jetta, N. Ozdemir, S. Rios, *et al.*, "Phase transformations in sputtered Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloy thin films", *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 3433-3439, 2012.
- [71] C. Caër, E. Patoor, J.-S. Lecomte, *et al.*, "Analyse par nanoindentation de l'apparition de variantes dans les alliages à mémoire de forme", *20ème Congrès Français de Mécanique*, p. 2011.
- [72] R. B. King, "Elastic analysis of some punch problems for a layered medium", *International Journal of Solids Structures*, vol. 23, p. 1657-1664, 1987.
- [73] R. Saha et W. D. Nix, "Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation", *Acta Materiala*, vol. 50, p. 23-38, 2001.
- [74] A. Annadurai, M. ManivelRaja, K.Prabahar, *et al.*, "Stress analysis,structure and magnetic properties of sputter deposited Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory thin films", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, p. 2797-2801, 2011.
- [75] M. Kohl, A. Agarwal, V. A. Chernenko, *et al.*, "Shape memory effect and magnetostriction in polycrystalline Ni–Mn–Ga thin film microactuators", *Materials Science and Engineering A 438–440 (2006) 940–943*, vol. 438-440, p. 940-943, 2006.
- [76] M. Ohtsuka, M. Sanada, M. Matsumoto, *et al.*, "Magnetic-field induced shape memory effect in Ni₂MnGa sputtered films", *Materials Science and Engineering A*, vol. 378, p. 377-383, 2004.
- [77] M. Ohtsuka, M. Matsumoto, K. Koike, *et al.*, "Martensitic transformation and shape memory effect of Ni-rich Ni₂MnGa sputtered films under magnetic field", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, p. 2782-2784, 2007.

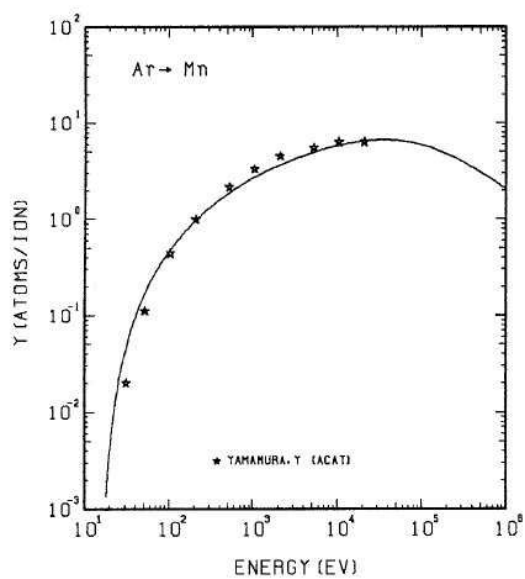
- [78] L. J. v. d. Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", *Philips Research Reports*, vol. 13, p. 1-9, 1958.
- [79] L. J. v. d. Pauw, "A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape", *Philips Technical Review*, vol. 20, p. 220-224, 1958.
- [80] P. Debye et P. Scherrer, "Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I", *Physikalische Zeitschrift*, vol. 17, p. 277-283, 1916.
- [81] J. Perkins et D. Hodgson, "The two-way shape memory effect", *Engineering aspects of shape memory alloy*, vol. T.W. Duerig edition, p. 195-206, 1990.

Annexes

Annexe 1 : Rendement de pulvérisation du Ni sous un bombardement d'ions incidents Ar^+
[60].



Annexe 2 : Rendement de pulvérisation du Mn sous un bombardement d'ions incidents Ar^+
[60]



Annexe 3 : Fiche ICSD du matériau massif Ni_{50,0}Mn_{25,5}Ga_{24,5}

Name and formula

Reference code:	00-050-1518
PDF index name:	Gallium Manganese Nickel
Empirical formula:	GaMnNi ₂
Chemical formula:	GaMnNi ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	5.8210
b (Å):	5.8210
c (Å):	5.8210
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density:	8.15
Volume of cell:	197.24
Z:	4.00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetallic
Quality:	Star (S)

Comments

General comments:	Several peaks with intensities <1 were observed, but not reported here. Cell parameter is sensitive to the degree of ordering and composition.
Sample preparation:	The alloy was cast in an induction furnace under a high vacuum. Homogenized and held at 900 C for 72 hours and slowly cooled, after grinding to fine powder, annealed at 600 C for 3 hours. All heat treatments made at high vacuum.
Analysis:	Chemical analysis (at.%): Ga 24.5, Mn 26.5, Ni 50.0.

References

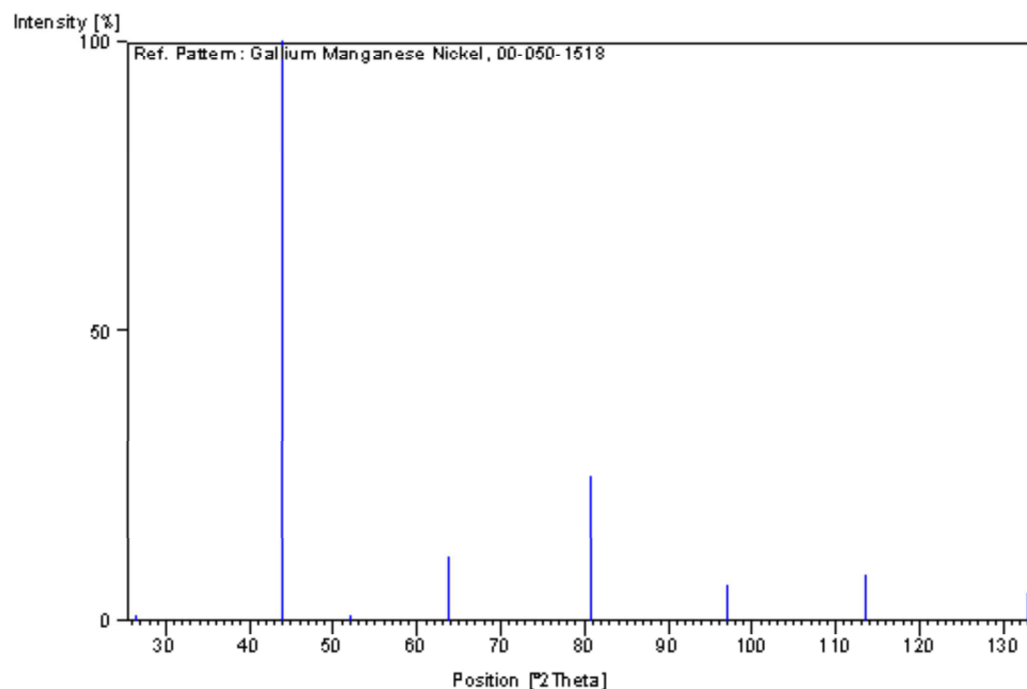
Primary reference:	Kimmel, G., Ezer, Y., Sozinov, A., Ullakko, K., Nehama, E., Ben-Gurion Univ. of the Negev, Beer Sheva, Israel., <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1999)
--------------------	---

Peak list

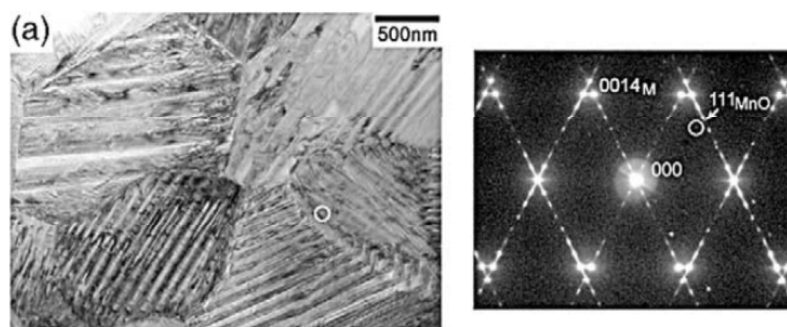
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3.36081	26.500	1.0

2	0	2	2	2.05802	43.961	100.0
3	1	1	3	1.75511	52.066	1.0
4	0	0	4	1.45526	63.919	11.0
5	2	2	4	1.18821	80.825	25.0
6	0	4	4	1.02902	96.934	6.0
7	0	2	6	0.92039	113.635	8.0
8	4	4	4	0.84019	132.929	5.0

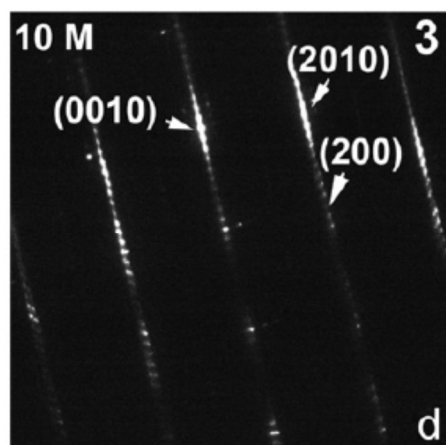
Stick Pattern



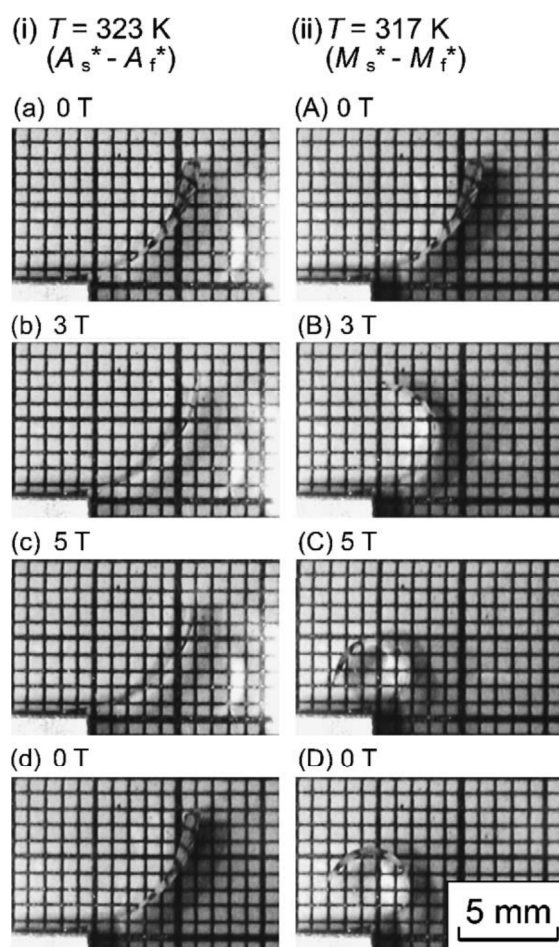
Annexe 4 : Images MET caractéristiques de macles de martensite 14M réalisées en champ clair (a) et par diffraction électronique (à droite) [65].



Annexe 5 : Cliché de diffraction de la martensite 10M réalisé par MET [67]



Annexe 6 : Photographies représentatives de l'effet mémoire double sens activé par champ magnétique [72].



Liste des publications et congrès

Revue :

R1 F. Bernard*, C. Rousselot, L. Hirsinger, P. Delobelle, “Characterization of ferromagnetic shape-memory alloy Ni_2MnGa deposited by r.f.-magnetron sputtering”, *Plasma Processes and Polymers*, Volume 4 Issue S1, S840-S845 (2007).

R2 F. Bernard*, P. Delobelle, L. Hirsinger, C. Rousselot, “Preparation of rf-sputtered Ni-Mn-Ga thin films with ferromagnetic and superelastic properties”, *Surface and Coatings Technology*, Special issue EMRS (2007).

R3 F. Bernard*, C. Rousselot, L. Hirsinger, P. Delobelle, “Preparation of heat treated Ni_2MnGa thin film without silicon diffusion”, *European Physics Journal Special Topics*, 158, 187–191 (2008).

R4 F. Bernard, P. Delobelle*, C. Rousselot, L. Hirsinger, “Microstructural, mechanical and magnetic properties of shape memory alloy $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, Volume 518, p. 399-412 (2009).

R5 F. Bernard*, C. Rousselot, P. Delobelle, L. Hirsinger, P. Burdet, “Magnetic-field induced strains in ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{55}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{22}$ deposited by r.f.-magnetron sputtering”, *Plasma Processes and Polymers*, Volume 6, Issue S1, p. S822–S825 (2009).

Livre :

F. Bernard*, P. Delobelle, L. Hirsinger, C. Rousselot, “Structural and Mechanical Characterizations of Ni-Mn-Ga Thin Films Deposited by R.F. Sputtering and Heat-Treated”, *Materials Science Forum*, Vol. 583, pp 213-228 (2008).

Conférences internationales :

CI1 F. Bernard*, C. Rousselot, L. Hirsinger, P. Delobelle, “Characterization of ferromagnetic shape-memory alloy Ni₂MnGa deposited by r.f.-magnetron sputtering”, *Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2006)* ; Garmisch-Partenkirchen (Allemagne) ; 11-15 septembre 2006 (communication affichée).

CI2 F. Bernard*, C. Rousselot, L. Hirsinger, P. Delobelle, “Effect of temperature treatment on structural and physical properties of r.f.-sputtered ferromagnetic shape-memory alloy Ni₂MnGa films”, *European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS 2007)*; Strasbourg (France); 28 mai - 1 juin 2007 (communication affichée).

CI3 F. Bernard*, C. Rousselot, L. Hirsinger, P. Delobelle, “Several ways to adjust structural and physical properties of Ni-Mn-Ga thin films obtained by r.f. sputtering”, *European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS 2007)*; Varsovie (Pologne); 17-21 septembre 2007 (communication orale).

CI4 F. Bernard*, C. Rousselot, P. Delobelle, L. Hirsinger, P. Burdet, “Magnetic field induced strains in ferromagnetic shape-memory alloy Ni₅₅Mn₂₃Ga₂₂ deposited by rf-magnetron sputtering”, *Eleven International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2008)* ; Garmisch-Partenkirchen (Allemagne) ; 14-19 septembre 2008 (communication affichée).

Conférences nationales :

CNI F. Bernard*, C. Rousselot, L. Hirsinger, P. Delobelle, “Elaboration de film mince d'alliage à mémoire de forme ferromagnétique Ni-Mn-Ga par pulvérisation cathodique radiofréquence”, *Matériaux 2006* ; Dijon (France) ; 13-17 novembre 2006 (communication orale).

CN2 F. Bernard, C. Rousselot, L. Hirsinger*, P. Delobelle, “Characterisation of ferromagnetic shape-memory alloy Ni₂MnGa deposited by r.f.-magnetron sputtering”, *GDR Micro et Nano systèmes* ; Villeneuve d'Ascq ; 11-12 octobre 2006 (communication affichée).

Résumé :

De nos jours, l'essor de la miniaturisation est un paramètre clé pour la réalisation de microsystèmes de plus en plus complexes. Les recherches sur l'élaboration de matériaux « intelligents », ont toujours suscité un grand intérêt. Dans ce cadre, on se propose d'étudier l'alliage à mémoire de forme magnétique Ni_2MnGa sous la forme de couche mince. Ce matériau a la propriété particulière de répondre aux sollicitations mécaniques, thermiques et magnétiques. Le couplage de ces effets permettrait l'élaboration de micro-actionneurs usuellement réalisés à partir d'assemblages complexes. Cette étude pluridisciplinaire traite de l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés fonctionnelles des couches minces. L'originalité de ce travail de thèse réside dans l'emploi de substrats en silicium dans la perspective d'une transposition technologique. Un procédé d'élaboration par PVD a été qualifié afin d'obtenir un film aux propriétés AMF magnétique.

Mots-clés : Couches minces, Alliage à mémoire de forme, Ni_2MnGa , PVD, Transformation martensitique

Abstract:

Nowadays, the miniaturization development is a key parameter in order to fabricate increasingly complex microsystems. Research on smart materials aroused a great interest. In this context, we study the magnetic shape memory alloy Ni_2MnGa as a thin layer. This material can be activated by mechanical, thermal and magnetic stresses. The coupling of these effects would allow the development of micro-actuators usually made from complex assemblies. This multidisciplinary study focuses on the impact of the process on the functional properties of thin films. The originality of this work lies in the use of silicon substrates in the context of a technological implementation. A method developed by PVD was qualified to obtain a film with magnetic shape memory alloy properties.

Keywords: Thin films, Shape memory alloy, Ni_2MnGa , PVD, Martensitic transformation

The logo for the École doctorale SPIM, featuring the letters 'SPIM' in a large, white, sans-serif font. A thick yellow horizontal bar is positioned to the left of the 'S'.

■ École doctorale SPIM 16 route de Gray F - 25030 Besançon cedex

■ tél. +33 (0)3 81 66 66 02 ■ ed-spim@univ-fcomte.fr ■ www.ed-spim.univ-fcomte.fr

The logo of the University of Franche-Comté, featuring a stylized 'U' and 'FC' in black, with a yellow vertical bar between them. Below the letters, the text 'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ' is written in a smaller, black, sans-serif font.